Dr. Ing. EM. A. FRATU

GHID DE LABORATOR

PENTRU LUCRĂRILE PRACTICE DE

CHIMIE TEHNOLOGICĂ ANORGANICĂ

APĂ
COMBUSTIBILI
GAZE INDUSTRIALE
Pe
PREPARATE ANORGANICE

EDIȚIA ITA

BUCUREȘTI
1 9 4 5

Scanned with OKEN Scanner

Dr. Ing. EM. A. BRATU

Junaglie - 11-Mart-1943.

Ungry. 1952

GHID DE LABORATOR

PENTRU LUCRĂRILE PRACTICE DE CHIMIE TEHNOLOGICĂ ANORGANICĂ

APĂ
COMBUSTIBILI
GAZE INDUSTRIALE
P_H
PREPARATE ANORGANICE

EDIȚIA II-A

BUCUREȘTI
1941

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚA

Prima ediție a acestui « Ghid de laborator » — litografiată în 1933 — a fost scrisă pentru a ajuta pe studenții Politehnicei din București la lucrările practice de chimie tehnologică anorganică. Multe cereri din partea inginerilor care lucrează în laboratoare și fabrici, dovedesc însă că « ghidul » aduce servicii și după terminarea studiilor, când foștii elevi consultă de preferință cărțile și cursurile cu care s'au familiarizat în școală.

Această constatare ne-a determinat să alcătuim ediția de față cu intenția de a corespunde scopului dublu de mai sus.

Din extinderea ce ne-am impus, nu putea rezulta o lucrare completă care să cuprindă toate variantele metodelor și aparatelor referitoare la subiectele tratate. Am ales pe cele curent întrebuințate care — amănunțit descrise și personal verificate — vor servi în majoritatea cazurilor. Pentru celelalte, se va recurge la literatura arătată la capitolele respective.

Pentru a obține maximul de folos credem util a recomanda:

citirea cu atenție — sau cel puțin superficial — a întregii lucrări pentru a ști ce conține și ceea ce la nevoie se poate găsi,

folosirea calculului logaritmic pentru care dăm în ultimile pagini mantizele logaritmilor și antilogaritmii, cu patru cifre; se câștigă mult timp și se obține o precizie aproape totdeauna suficientă,

refacerea calculelor pentru determinarea diferiților coeficienți; sunt exerciții folositoare care ajută și antrenează la rezolvarea problemelor similare.

Ne este o plăcută datorie de a mulțumi și pe această cale d-lor Al. M. Bratu, Prof. P. Staehelin și Ing. Gh. Oprescu care ne-au ajutat să realizăm această lucrare și d-lui Ing. M. Dimitrescu pentru marea majoritate a desenelor din text.

București, Octombrie 1941.

EM. A. BRATU.

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Pag.

APA 9
Analiza apei 9
Luarea probei 9
Determinări necesare după întrebuinţarea apei 11
Tulburitatea 12
Aparatul cu citire directă 12
Photanametrul 13
Materii în suspensie 22
Determinarea gravimetrică 22
Determinarea rapidă volumetrică 23
Conductibilitatea electrică 24
Rezidiul fix 27
Alcalinitatea 28
Determinarea alcalinităţii faţă de fenolftaleină 29
Determinarea alcalinităţii faţă de metilorange 29
Indicele de sodiu 30
Determinarea în apele care nu conţin fosfaţi şi sulfiţi 30
Determinarea în apele care conţin hidraţi, carbonaţi şi fosfaţi . . . 31
Duritatea 31
Duritatea temporară, permanentă, totală 32
Metoda Boutron-Boudet 33
Metoda Clark 34
Metoda Blacher 35
Metoda Legler-Thiele 36
Metoda Wartha-Pfeifer 38
Determinarea durităţii prin calcul 38
Bioxidul de carbon 39
Bioxidul de carbon liber 40
Bioxidul de carbon agresiv 41
Oxigenul dizolvat 41
Oxigenul biochimic necesar 42
Materii organice, oxidabilitatea, reducerea permanganatului 45
Clorul liber 47
Cloruri 48
Sulfaţi 49
Fosfaţi 51
Amoniac 52
Azotiţi 52
Metoda colorimetrică cu iodură de potasiu şi amidon 52
Metoda cu indol 53
Azotaţi, metoda colorimetrică cu brucină 54
Silicea 54
Ferul şi aluminiul 55

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Determinarea gravimetrică 55
Determinarea colorimetrică a ferului 56
Calciul 57
Determinarea gravimetrică ca oxid de calciu 57
Determinarea volumetrică 58
Magneziul 59
Determinarea gravimetrică 59
Determinarea magneziului prin calcul 59
Manganul, determinare colorimetrică 60
Analiza bactereologică 60
Numărul de germeni 63
Titrul Coli 64
Numărul Coli 65
Buletin pentru analiza apei 66
Interpretarea rezultatelor analitice 68
Extras din regulamentul pentru controlul alimentelor, băuturilor şi obiectelor uzuale din punct de vedere sanitar şi al represiunii fraudelor 69
Epurația apei cu var şi sodă 72
Epurarea apei cu permutit 80
Precipitanți 81
Literatură 82

COMBUSTIBILI 84
Analiza cărbunilor 84
Luarea probei 84
Umiditatea 85
Metoda indirectă 85
Metoda directă cu Xylol 86
Cenuşa 86
Materiile volatile şi cocsul 88
Metoda americană, metoda Muck 88
Metoda Finkener 88
Analiza imediată 89
Sulful 89
Determinarea sulfului total (metoda Eschka) 89
Azotul 91
Analiza elementară: carbonul, hidrogenul, oxigenul 92
Puterea calorifică 96
Determinarea puterii calorifice a combustibililor prin calcul 97
Determinarea puterii calorifice cu calorimetrul Berthelor-Mahler . . . 98
Corecțiuni pentru formarea acidului sulfuric şi azotic 104
Combustibili lichizi 105
Echivalentul în apă al calorimetrului 106
Determinarea puterii calorifice a combustibililor gazoşi şi lichizi cu calorimetrul Junkers 106
Determinarea puterii calorifice cu calorimetrul Union 113
Limite de explozie 117
Distilarea cărbunilor la 550 °C 118
Distilarea cărbunilor la 900 °C 120
Extrase din norme şi caete de sarcini 121
Literatură 127

GAZE INDUSTRIALE 129
Analiza gazelor 129
Generalități 129

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Analiza gazelor cu aparatul Hempel 132
Analiza gazelor cu aparatul Orsat 136
Analiza gazelor cu biureta Bunte 139
Metoda Bunte modificată 140
Analiza tehnică a gazelor cu aparatul Ott 147
Densitatea gazelor 152
Aparatul Bunsen-Schilling 152
Literatură 155
NITROMETRUL LUNGE 156
CONCENTRAȚIA IONILOR DE HIDROGEN. EXPONENTUL HIDROGENULUI P_H 159
Metode colorimetrice 162
Metoda aproximativă cu indicatori curenți 163
Indicatori universali 163
Hârtii indicatoare 163
Metoda cu pictură, Tödt. Indicatori Lubs și Clark 163
Determinarea P_H-ului cu soluțiuni tampon 164
Metoda cu indicatori monocolori 168
Metode electrometrice 171
Aparatul pentru măsurarea forței electromotrice 172
Electrodul de hidrogen 174
Electrodul de chinhidronă 174
Electrodul de calomel 175
Electrodul de sticlă 178
Calculul P_H-ului din constanta de disociere 180
Literatură 182
VERIFICAREA VASELOR GRADATE: BALOANE COTITE, BIURETE, PIPETE, ETC. 183
TERMOMETRIE 188
Clasificarea termometrelor și pirometrelor 188
Descrierea câtorva termometre și pirometre 188
Termometrul Beckmann 188
Termometrul electric cu rezistență 190
Pirometrele electrice cu termoelement 191
Pirometre optice 192
Pirometrul Holborn-Kurlbaum cu radiație parțială 193
Pirometrele optice-electrice cu resiztență sau termoelement 195
Confecționarea și etalonarea unui termoelement 195
Etalonarea prin comparație cu un termoelement precis 196
Etalonarea cu ajutorul punctelor fixe de temperatură 196
Literatură 197
DETERMINAREA PUNCTULUI DE TOPIRE AL CĂRĂMIZILOR REFRACTARE 198
Conurile Seger 198
PREPARATE ANORGANICE 200
Prepararea acidului clorhidric 200
Prepararea amoniacului 204
Prepararea sulfatului de cupru și a bioxidului de sulf 207
Prepararea sării lui Mohr 210
Literatură (generală) 213
ANEXA 214
Reactivi (în ordine alfabetică) 214

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Tabele 230
Tabela 19. Greutăţi atomice 1940 230
Tabela 20. Transformarea gradelor Beaumé în densitate 231
Tabela 21. Densitatea soluţiilor de amoniac 232
Tabela 22. Densitatea soluţiilor de acid clorhidric 233
Tabela 23. Densitatea soluţiilor de acid sulfuric 234
Tabela 24. Solubilitatea câtorva săruri în apă 235
Tabela 25. Densitatea apei la diferite temperaturi 235
Tabela 26. Tensiunea maximă a vaporilor de apă 235
Tabela 27. Indicatori 236
Tabela 28. Puncte fixe de temperatură 237
Corectarea indicaţiilor termometrelor cu mercur 237
Tabela 29. Corectarea indicaţiilor barometrelor 238
Tabela 30. Solubilitatea oxigenului în apă 238
Tabela 31. Site normale 239
Logaritmi, mantize cu patru zecimale 240
Antilogaritmi 242
INDEX ALFABETIC 244

Scanned with OKEN Scanner

A P A

ANALIZA APEI

LUAREA PROBEI

Luarea probei de apă are o importanță deosebită asupra rezultatelor și concluziilor unei cercetări. O probă defectuos luată falsifică rezultatele determinărilor care devin inutilizabile sau chiar dăunătoare scopului în care se face cercetarea.

Proba de apă trebue să satisfacă următoarele condițiuni generale:

1. Să reprezinte fidel — din toate punctele de vedere care interesează — apa de cercetat: toate determinările și concluziile asupra acestei cantități mici de apă se referă la întreaga cantitate din care proba a fost luată.

2. Să corespundă scopului cercetării. De exemplu pentru studiul coroziunii conductelor de plumb, se va lua apa care a stat mai mult timp în conductă. De obicei pentru o cercetare se ia mai multe probe din diferite locuri.

3. Cantitatea să fie suficientă.

4. In timpul dela luarea probei și până la efectuarea analizei, proba de apă să nu sufere schimbări (introducerea impurităților străine, înmulțirea germenilor, etc.).

Dăm mai jos prescripțiunile mai importante pentru luarea probei de apă; alte precauțiuni sunt indicate de bunul simț și de condițiunile locale.

Pentru analiza chimică. Vasele pentru luarea probei (sticle albe) vor fi cât se poate de curate și astupate cu dopuri noi, bune; preferabil sticle cu dopuri șlefuite.

Inainte de a lua proba pentru analiză, se va umple și se va goli sticlele de trei ori cu apa de cercetat.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru evitarea crăpării prin îngheț sau prin încălzire, sticlele nu vor fi umplute complet.

Pentru o analiză completă se va trimite cel puțin 3 litri de apă din fiecare probă.

Numărul probelor necesare și locul de unde vor fi luate depinde de natura problemei care trebue cercetată.

Fiecare probă se va numerota și nota imediat atât pe etichetă cât și într'un carnet.

La luarea probei din conducte sau fântâni se va lăsa apa să curgă cel puțin un sfert de oră înainte de umplerea sticlei.

In scrisoarea care trebue să însoțească probele se va da cât mai multe și mai complete detalii asupra condițiilor locale și asupra scopului analizei.

De mare importanță pentru concluziile ce se vor trage este indicația dacă proba a fost luată pe timp de ploi abundente sau de secetă.

O vizită la fața locului este totdeauna utilă sau chiar indispensabilă.

Pe cutiile în care se trimit probele, se va indica poziția sticlelor. *Se va alege posibilitatea cea mai rapidă de transport.*

Pentru determinarea oxigenului dizolvat. Probele vor fi luate separat în sticluțe (125÷300 cmc) umplute complet (fără nicio bulă de aer) și astupate cu dop de sticlă bine legat. Umplerea sticlelor se va face astfel ca să nu se dizolve oxigen din aer. De. ex.: cu un tub de cauciuc care ajunge până la fundul sticlei; și evitând vârtejuri sau agitarea apei în sticlă (a se vedea și pag. 42).

Pentru probele de apă caldă. (de. ex. apă din cazane), apa va fi răcită legând conducta cu o serpentină așezată într'un vas cu apă rece.

Pentru analiza bactereologică. Este recomandabil ca probele să fie luate în sticle separate de cele pentru analiza chimică.

Afară de precauțiunile amintite pentru analiza chimică și care rămân valabile, probele pentru analiza bactereologică trebue să mai satisfacă și următoarele cerințe:

Probele vor fi luate în sticle sterilizate (a se vedea pag. 62) astupate cu dopuri șlefuite sau de vată — de asemeni sterilizată — și învelite apoi cu hârtie sau staniol. In timpul transportului vor fi ținute cu dopurile în sus.

Toate obiectele care vin în atingere cu proba de apă vor fi sterilizate.

Fiecare probă va fi de aprox. 500 cmc.

Se vor lua precauțiuni ca în probele bactereologice să nu intre bacterii streine care pot proveni dela robinetul conductei, din pompă sau din aer.

Probele vor fi trimise cu toată urgența posibilă și ținute în tot timpul transportului în loc rece (preferabil într'un vas cu ghiață).

Se va vedea și prescripțiunile « Regulamentului » dela pag. 69.

TABELA Nr. 1. — DETERMINĂRI NECESARE DUPĂ INTREBUINȚAREA APEI

	Determinarea	Apă potabilă	Apă pentru bae	Apă pentru cazane	Apă din cazane	Apă de canal	Pag.
1	Temperatura aerului	(++)	(++)	—	—	—	
2	Temperatura apei	(++)	(++)	—	—	(++)	
3	Culoare	(++)	(++)	—	++	+	
4	Miros	(++)	(++)	—	—	(++)	
5	Gust	(++)	—	—	—	—	
6	Tulburitate	++	++	++	—	—	12
7	Materii în suspensie	++	++	++	++	++	22
8	Densitate	—	—	—	++	—	
9	Conductibilitatea electrică	++	+	++	—	—	24
10	Rezidiul fix	++	+	++	+	—	27
11	Alcalinitatea sau aciditatea	++	+	++	++	+	28
12	Indicele de sodiu	—	—	—	++	—	30
13	Duritatea temporară	++	+	++	++	—	31
14	Duritatea permanentă	++	+	++	++	—	31
15	Duritatea totală	++	+	++	++	—	31
16	Acid carbonic liber	++	++	++	++	—	40
17	Acid carbonic agresiv	++	++	++	++	—	41
18	Oxigen	+	—	++	—	—	41
19	Oxigen biologic necesar	—	—	—	—	++	42
20	Materii organice	++	++	+	+	++	45
21	Clor liber	(++)	(++)	—	—	(+)	47
22	Hidrogen sulfurat	++	++	—	—	++	
23	Cloruri	++	+	++	++	++	48
24	Sulfați	++	+	++	++	—	49
25	Fosfați	++	++	+	++	++	51
26	Amoniac	++	+	—	—	++	52
27	Azot albuminoid	++	+	—	—	++	
28	Azotiți	++	+	—	—	++	52
29	Azotați	++	+	—	—	++	54
30	Silice	+	+	++	++	—	54
31	Fier	++	++	++	++	—	55
32	Aluminiu	+	+	+	+	—	55
33	Calciu	++	+	++	++	—	57
34	Magneziu	++	+	++	++	—	60
35	Mangan	++	++	++	++	—	61
36	Fenoli	++	++	—	—	++	
37	Grăsimi	++	++	—	—	++	
38	Numărul germenilor	++	++	—	—	+	63
39	Bacilul Coli	++	++	—	—	+	64

++ determinări necesare.
(++) determinări necesare de făcut la fața locului.
+ determinări mai puțin importante.
(+) determinări mai puțin importante de făcut la fața locului.
— determinări inutile.

Scanned with OKEN Scanner

TULBURITATEA

Se înțelege prin tulburitate gradul de opacitate datorit suspensiilor de apă.

Pentru obținerea datelor numerice obiective, se determină tulburitatea prin comparație cu lichide care conțin cantități cunoscute de materii în suspensie. Trebue amintit că nu numai cantitatea materiilor în suspensie determină tulburitatea; mare rol joacă starea de diviziune, culoarea și natura acestor materii în suspensii. De aceea se ia ca etalon o suspensiune pregătită după norme bine stabilite (reactivul 79).

Sunt multe aparate care servesc pentru determinarea tulburității. Vom descrie aici: aparatul cu citire directă pentru determinări subiective prin măsurarea coloanei de apă prin care se mai poate vedea o sită de sârmă, și — Photanametrul — care permite determinări obiective indicațiile fiind date de un element fotoelectric.

Aparatul cu citire directă

Partea principală a aparatului (fig. 1) este un tub de alamă, înnegrit în interior, de aproximativ 1,20 m. lungime și 40 mm diametru. Acest tub are la partea inferioară o montură din inele de cauciuc și un geam clar. Tubul principal comunică cu un tub de nivel așezat lângă o riglă gradată, arătând astfel mereu înălțimea apei. Aparatul poate fi golit prin deschiderea robinetului dela partea inferioară. Cu ajutorul unei balamale, tubul poate fi aplecat cu ușurință eliberând montura inferioară care trebue să fie des curățită. Toate aceste elemente sunt montate pe o cutie grea de fontă care are pe capacul superior o deschidere circulară acoperită cu un geam lăptos și o sită normală, în negrită (de. ex. sită DIN Nr. 8 vezi tabela 31). In cutia de fontă, sub geamul lăptos se înșurubează un bec electric solar de 75 wați.

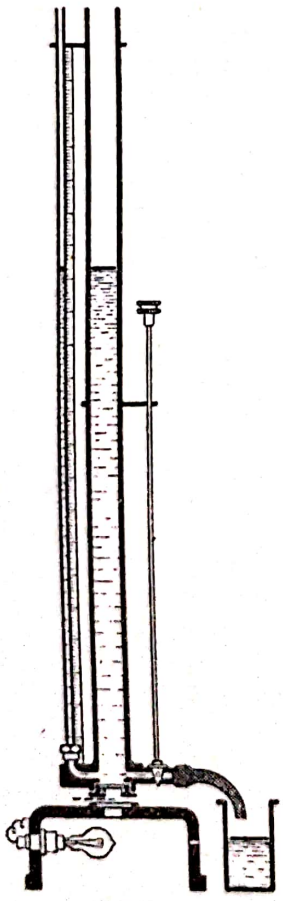


Fig. 1.

Modul de lucru. 1. Se umple tubul aparatului cu apa a cărei tulburitate trebue determinată.

2. Se deschide robinetul lateral de scurgere lăsând să se micșoreze înălțimea coloanei de apă din tub până când firele sitei montate la extremitatea inferioară a tubului apar clar.

3. In acest moment se închide robinetul.

4. Se citește pe tubul de nivel înălțimea maximă a stratului de apă prin care se poate vedea sita.

5. De cele mai multe ori apa în care se determină tulburitatea nu mai are materii în suspensie ușor decan-

tabile. Dacă totuși materiile în suspensie se depun ușor, operațiunile de mai sus trebuesc executate repede pentru a evita depunerile care falsifică complet rezultatul.

Etalonarea aparatului. Pentru ca datele obținute să fie comparabile și independente de citirile subiective ale operatorului, aparatul trebue etalonat cu o suspensie de silice în apă (reactivul 79).

Din această suspensie se fac mai multe diluări (de concentrații cunoscute în SiO_2) și se determină tulburitatea lor exact în modul arătat mai sus pentru apă.

Se trasează o curbă care dă cantitatea de silice la litru — mg SiO_2/litru — în absciză, față de înălțimea coloanei de lichid din tubul aparatului — în ordonată.

Este recomandabil ca și determinările ulterioare să fie executate tot de persoana care a etalonat aparatul.

Rezultatul. Se consideră 1° de tulburitate egal cu tulburitatea unei ape care conține în suspensie 1 mg SiO_2/litru.

Dacă apa încercată are o tulburitate echivalentă (măsurată pe curba de etalonare a aparatului) cu o suspensie de X mg SiO_2/litru, rezultatul este:

$$\text{Tulburitate} = X°$$

Photanametrul [1])

Intre metodele fizice care înlocuiesc treptat pe cele chimice în analizele de laborator și în controlul tehnic, colorimetria și nephelometria aduc servicii importante și variate. Alături de microscop, refractometru, polarimetru și spectrograf, colorimetrele au devenit instrumente utile laboratoarelor chimice și își înmulțesc în fiecare zi aplicațiile științifice și tehnice.

Metodele chimice de analiză, lungi și complicate, (cântăriri, precipitări, filtrări, spălări, calcinări, etc., etc.) sunt înlocuite prin măsurători colorimetrice directe, de cele mai adeseori fără o preparare prealabilă a soluției de analizat.

Aceste metode sunt totdeauna suficient de precise pentru controlul industrial, de multe ori ajung sau întrec în exactitate metodele chimice și în unele cazuri sunt singurele care dau rezultate mulțumitoare.

Colorimetrele pur optice au fost de mult cunoscute și întrebuințate cu foloase reale în industrie și laborator. Defectele lor de obiectivitate și exactitate satisfăcătoare, din cauza obosirii ochiului experimentatorului, au fost reduse prin ingeniozitatea constructorului sau prin alegerea metodelor.

Inmulțirea recentă a aplicațiunilor colorimetrice și nephelometrice este însă o consecință a descoperirii și perfecționării celulelor

[1]) Construit de Prof. Ing. Dr. P. Staehelin și Dr. Ing. Em. Bratu.

Scanned with OKEN Scanner

fotoelectrice și, în ultimii ani, a elementelor fotoelectrice care înlocuesc aprecierile subiective ale ochiului, prin măsurători precise independente de experimentator.

In metodele colorimetrice corpul care trebue determinat este sau trebue adus în stare colorată iar în cele nephelometrice, introduse din 1895 de Richards (10), corpul de analizat este în stare de suspensie albă sau colorată.

Elementul principal al colorimetrelor fotoelectrice este celula sau elementul fotoelectric, care își schimbă rezistența electrică după intensitatea radiațiunilor luminoase incidente, resp. transformă energia luminoasă în energie electrică (efect fotoelectric).

Celulele fotoelectrice sunt formate din doi electrozi închiși într'o fiolă de sticlă sau de cuarț în care se face vid înaintat (celule de vid) sau se introduce un gaz inert la presiune redusă (celule cu gaz). O placă sau un strat de metal alcalin depus direct pe o porțiune dintr'un fir, o spirală sau un grătar metalic, formează anodul.

Metalul alcalin — de obiceiu potasiu sau cesiu — din care este făcut catodul are într'o măsură foarte mare proprietatea, pe care o au de altfel toate metalele, de a pune în libertate o cantitate de electroni (fotoelectroni) direct proporțională cu intensitatea luminoasă incidentă. Acești electroni sub acțiunea câmpului electric pe care cu *ajutorul unei baterii electrice* de aproximativ 100 de volți montată în circuitul celulei, îl stabilim între electrozi, sunt accelerați către anod cu o viteză proporțională cu câmpul electric și deci cu tensiunea bateriei. Se stabilește astfel un curent electric a cărui intensitate este, pentru o aceeași tensiune exterioară, *proporțională cu fluxul luminos* care cade pe catodul celulei.

Elementele fotoelectrice transformă energia luminoasă *fără ajutorul unui câmp electric dat de o baterie montată în circuitul celulei.* Se găsesc elemente cu oxid de cupru și elemente cu seleniu.

Elementele cu oxid de cupru sunt formate dintr'o pătură foarte subțire de oxid cupros între doi electrozi de cupru, unul fiind o placă groasă iar celălalt un strat foarte subțire. Când elementul este luminat, electronii sunt puși în libertate la limita dintre oxidul cupros și placa de cupru. Acești electroni trebuind să învingă rezistența dintre stratul de oxid și placa de cupru, rezultă ca fenomen secundar, o forță electromotrice și deci un curent în circuitul celulei, a cărui intensitate este, la rezistențe exterioare mici, direct proporțională cu fluxul luminos incident (11).

Elementele cu seleniu sunt construite dintr'o placă metalică pe care se depune un strat de seleniu iar pe acesta se fixează o foiță metalică foarte subțire și transparentă așa încât lumina străbate până la stratul de seleniu.

Fotoelementele au următoarele avantaje față de celulele fotoelectrice: produc curentul fotoelectric fără ajutorul unei baterii; produc

un curent mai puternic, evitând astfel galvanometrele de precizie sau dispozitive de amplificare; repartizarea sensibilităților la diferite lungimi de undă ale luminei incidente este mai apropiată de a ochiului; prezintă o rezistență mecanică superioară. Calitățile acestea fac ca fotoelementele să fie aproape exclusiv întrebuințate în fotometrele actuale.

Teoretice. Intreaga colorimetrie vizuală sau fotoelectrică se bazează pe legea lui Lambert-Beer.

$$I = I_0\, e^{-k'cd} \quad \text{sau} \quad \log \frac{I}{I_0} = kcd$$

c = concentrația corpului colorat din soluția de analizat.
d = grosimea păturii de lichid pe care o străbat razele luminoase.
k, k' = constante.
I_0 = intensitatea luminoasă la eșirea razelor din soluția de concentrație zero.
I = intensitatea luminoasă la eșirea razelor din soluția de concentrație c (același dizolvant ca la I_0).

Colorimetria vizuală se bazează pe varierea stratului d_2 al unui lichid de o concentrație necunoscută c_2 până când intensitatea luminoasă I_2 devine egală cu intensitatea luminosă I_1, al aceluiași lichid însă de concentrație cunoscută c_1 într'un strat fix d_1. Avem în acest caz fiindcă $I_1 = I_2$

$$c_1 d_1 = c_2 d_2 \quad \text{sau} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{d_2}{d_1} \qquad (1)$$

grosimea stratelor de lichid sunt invers proporționale cu concentrațiile.

In colorimetria fotoelectrică în care curentul fotoelectric este proporțional cu fluxul luminos incident iar lichidul de analizat urmează legea lui Lambert-Beer și având în vedere că stratele de lichid sunt egale ($d_1 = d_2$), putem scrie:

$$I_1 = I_o\, e^{-kc_1 d} \qquad I_2 = I_o\, e^{-kc_2 d} \qquad (2)$$

și înglobând toate constantele în K

$$\log \frac{I_1}{I_2} = K(c_2 - c_1) \qquad (3)$$

sau

$$\log \frac{I}{I_o} = -Kc \qquad (4)$$

Pe o diagramă semilogaritmică în care pe o absciză se notează concentrațiile și în ordonată lagaritmul curentului fotoelectric ecuația (4) este reprezentată printr'o linie dreaptă.

Scanned with OKEN Scanner

Montaje. Din proprietățile fotoelementelor rezultă că un colorimetru este format dintr'o sursă luminoasă — de preferință monocromatică — o cuvetă de sticlă conținând lichidul de analizat, un element fotoelectric, primind radiațiile luminoase care au trecut prin celulă, și un miliampermetru sensibil montat în circuitul fotoelementului.

Complicarea colorimetrului este datorită necesității de a se elimina variațiile sursei luminoase cauzată de variația tensiunii curentului întrebuințat; de exemplu, la 1 % variație a tensiunii de luminare rezultă o variație de 4 % a curentului fotoelectric(11). Aceste variațiuni sunt mai mari și neregulate când lampa folosește curentul din rețeaua orașului.

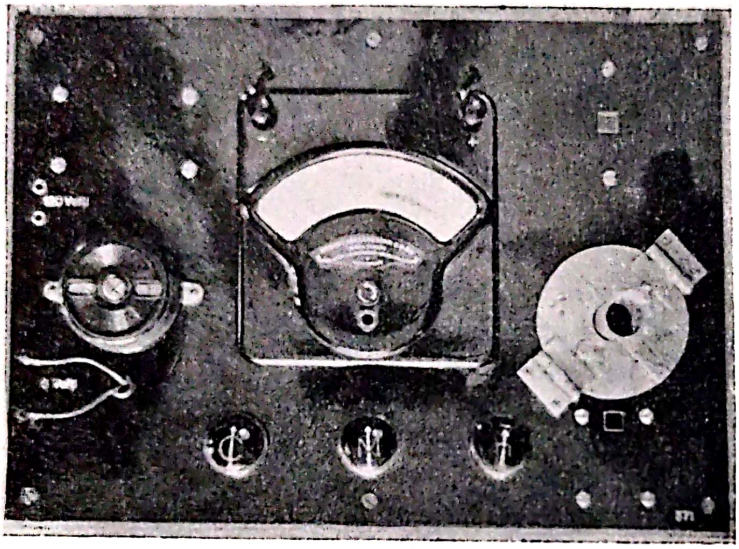


Fig. 2.

Reducerea sau eliminarea acestor variațiuni se face întrebuințând următoarele posibilități în diferite variante:

a) Luminarea lămpii cu ajutorul acumulatorului de capacitate mare.

b) Intercalarea în circuitul lămpii a unei rezistențe de fier în atmosferă de hidrogen.

c) Reglarea precisă a tensiunii de luminare cu rezistențe și aparat de măsură în circuitul lămpii.

d) Folosirea a două fotoelemente într'un montaj de compensație prin care se măsoară raportul (independent de sursa luminoasă) între curentul dat de un fotoelement luminat direct (sau printr'o cuvetă conținând numai solventul) și un al doilea fotoelement care primește razele aceleeași lămpi după ce au trecut prin cuveta cu lichidul de analizat.

Photanametrul (fig. 2). Elementele principale și montajul electric al photanametrului sunt arătate în schema din fig. 3. Ca principiu de montaj el se încadrează între aparatele cu reglare a tensiunii sursei luminoase. Această reglare se face însă fără un aparat de măsură special ci tot fotometric cu ajutorul unei lămpi de control realizând o reglare mult mai precisă a tensiunii de lucru.

O altă caracteristică este întrebuințarea unei cuvete sferice care înlocuește alte dispozitive optice mai complicate de concentrare a luminei și permite să se ia lămpi de putere mică (3 wați) care evită ridicarea temperaturii în aparat, sunt mai puțin sensibile variațiilor de

tensiune și, lucru important când se lucrează cu acumulatori, întrebuințează un curent relativ mic. Aparatul poate fi alimentat dela priză sau, pentru lucrări mai precise, cu acumulatori.

Lampa de măsurare *Lm* — o lampă de 6 volți și 3 wați cu firul incandescent cât mai concentrat, formează sursa luminoasă a cărei raze străbat cuveta cu lichidul de analizat și ajung pe elementul fotoelectric. Ea are în circuitul său rezistențele de reglaj *M* și *m*.

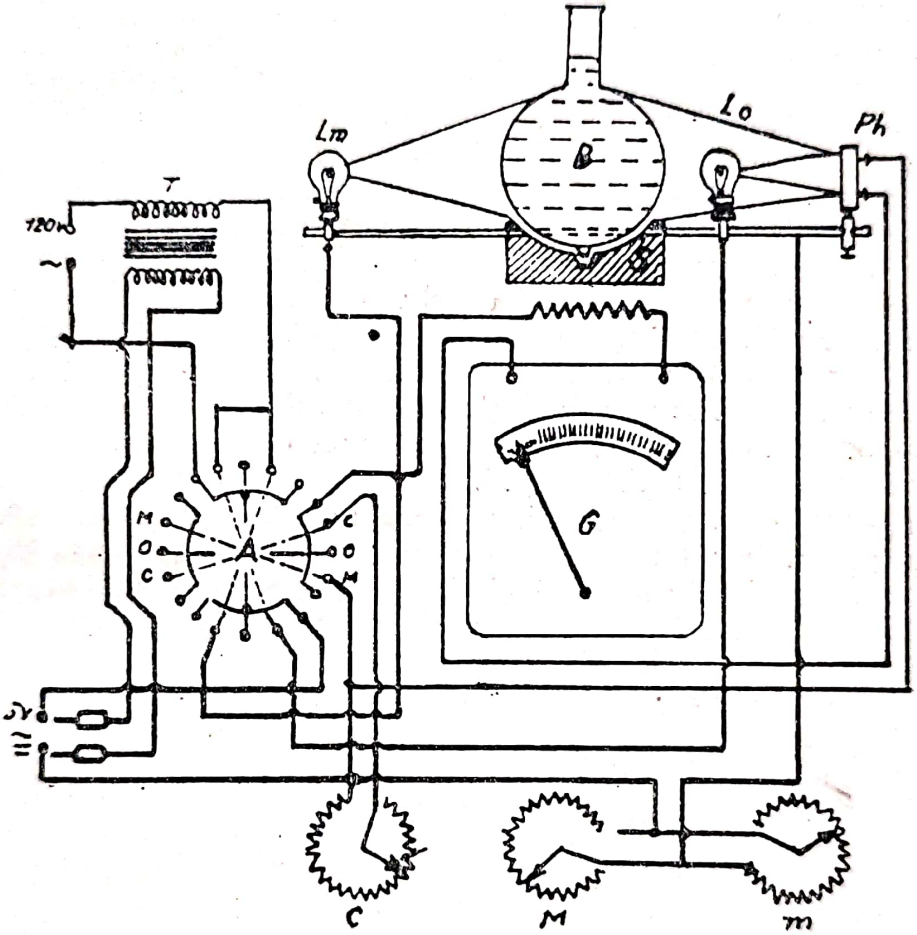


Fig. 3.

Cuveta *C* este un balon de 200 cmc având în partea de jos pentru fixare, un adaos de sticlă.

Elementul fotoelectric prinde razele care au străbătut cuveta sferică și produce un curent care se poate citi direct pe un galvanometru.

Punctul de concentrație zero este dat de soluția în care corpul de cercetat nu a fost «activat» prin precipitare sau colorare. Dacă soluția nu este anterior colorată sau nu prezintă tulburitate acest punct zero corespunde luminării obținute când în balon este apă distilată.

Aducerea acului galvanometrului la diviziunea maximă corespunzând punctului de concentrație zero în corp activ se face cu

rezistențele *M* și *m* care funcționează: *M* ca rezistență de reglaj aproximativ și *m* pentru reglajul fin.

Tensiunea astfel reglată pe care o numim *tensiune de lucru* trebue să fie verificată și eventual corectată la fiecare măsurătoare pentru ca lampa *Lm* să aibă în momentul măsurării exact luminarea din momentul etalonării cu soluția de concentrație zero în corp activ. O verificare prin introducerea în cuvetă a soluției etalon înainte și după fiecare măsurare este incomodă și, în același timp, neeficace din cauza probabilității variației, între două verificări, a tensiunii de lucru.

Această problemă este soluționată de «*lampa de control*» *Lc* care controlează tensiunea de lucru printr'o simplă și rapidă comutare. Lampa de control este așezată între cuvetă și elementul fotoelectric pe care-l luminează direct și are în circuitul ei rezistențele *M* și *m*.

In momentul etalonării (când în cuveta sferică este lichidul etalon de ex. apa distilată) se comutează aprinzându-se lampa de control (lampa de măsurare se stinge) și se reglează cu rezistența *C*, aducând acul galvanometrului în dreptul unei diviziuni *A* (de ex. diviziunea maximă). Lăsând acum rezistența *C* în această poziție de reglare și variind la măsurătorile viitoare pe *M* și *m* vom avea totdeauna în lampa *Lm* tensiunea și prin urmare exact luminarea dela etalonare dacă, comutând, luminarea lămpii de control aduce acul galvanometrului la diviziunea *A*.

Această reglare a tensiunii de lucru prin luminarea unei lămpi asupra unei celule fotoelectrice este foarte precisă din cauza bunei utilizări a scării galvanometrului și este superioară montajului care are în circuitul lămpii un aparat special pentru măsurarea curentului.

Intr'adevăr, în acest din urmă caz, scara aparatului este utilizată pentru toată variația curentului dela zero până la tensiunea de lucru; pe când măsurând curentul prin intermediul curentului dat de elementul fotoelectric luminat de lampa alimentată de curentul de măsurat, se utilizează întreaga scară a aparatului de măsură numai pentru variațiile de curent din vecinătatea tensiunii de lucru când această tensiune este suficientă pentru aducerea lămpii la incandescență.

Etalonarea prin lampa de control este o etalonare de serviciu care prin rapiditatea ei permite verificarea tensiunii de lucru la fiecare măsurătoare. Ea nu dispensează de etalonarea cu soluția etalon care se face însă mult mai rar (de ex. numai la începerea unei serii întregi de măsurători) și care singură elimină erorile inerente «îmbătrânirii» photoelementului și lămpilor.

Atât lampa de măsurare cât și lampa de control sunt lămpi de putere mică (3 wați) care prezintă avantajul de a nu ridica temperatura în aparat și dă posibilitatea, dacă se lucrează cu acumulatori, să se întrebuințeze baterii de capacitate relativ mică.

Montajul photanametrului permite ca aparatul să fie alimentat fie direct dela rețea (un transformator reduce tensiunea la 6 volți) fie, pentru măsurători mai precise, cu un acumulator de 6 volți aparatul devenind astfel independent de rețeaua locală.

Scanned with OKEN Scanner

In cazul când se lucrează la rețea, o rezistență de fier în atmosferă de hidrogen care atenuează mult variațiile tensiunii de luminare, se poate monta în circuit.

Manipularea photanametrului. Pentru o mai bună înțelegere a funcționării aparatului arătăm în detaliu manipularea lui.

Curentul de alimentare

La rețea alternativă 120 sau 220 volți.	sau	Acumulatori sau baterii 6 volți.
1. Se leagă priza de curent la bucșele de 120 resp. 220 volți alternativ.		Se scot bananele din bucșele de 6 volți.
2. Se introduc bananele în bucșele de 6 volți.		Se introduc bananele acumulatorului în aceste bucșe (indiferent de polaritate).

Punerea galvanometrului la zero. Comutatorul fiind în poziția de mijloc *O - O*.

3. Se eliberează acul galvanometrului rotind în sensul potrivit butonul de oprire până când acul oscilează liber.

4. Se aduce acul galvanometrului exact la diviziunea *o*, învârtind încet într'un sens sau într'altul butonul corector.

Etalonarea. 5. Se umple cuveta sferică cu apă distilată (până la aprox. jumătate din lungimea gâtului).

6. Se așează în aparat astfel încât pata mată a balonului să fie mereu în aceeași direcție (spre dreapta). Este foarte important ca poziția balonului să fie mereu aceeași.

7. Se învârtește comutatorul în poziția *M - M* (luminând lampa de măsurare).

8. Se reglează curentul de luminare al lămpii de măsurare cu ajutorul rezistențelor *M* și *m* astfel ca acul galvanometrului să ajungă la diviziunea 150. Reglarea se face în modul următor: se aduc rezistențele *M* și *m* în poziția extremă din stânga, se învârtește rezistența *M* spre dreapta până când acul ajunge aprox. la diviziunea 145 și apoi învârtind rezistența *m* spre dreapta se aduce acul galvanometrului exact pe diviziunea 150.

9. Se comutează în poziția *C - C* (se aprinde lampa de control).

10. Se aduce acul galvanometrului la diviziunea 150 cu ajutorul rezistenței *C*. Această rezistență nu mai trebue schimbată decât la o nouă etalonare.

11. Se verifică comutând în poziția *M - M* dacă acul este la diviziunea 150 (eventual se corectează reglarea cu rezistența *M*).

Măsurarea. 12. Se introduce în cuveta sferică lichidul care trebue analizat.

13. Se introduce cuveta în aparat având grija ca poziția ei să fie exact aceeași ca la etalonare (a se vedea operația 6).

14. Se comutează în poziția $C - C$

15. Se aduce, cu ajutorul rezistențelor M și m, acul galvanometrului la 150 (a se vedea operația 8).

16. Se comutează în poziția $M - M$ și se citește diviziunea indicată de acul galvanometrului.

17. Se verifică, comutând în poziția $C - C$ dacă acul indică iar diviziunea 150. In caz contrar se repetă operațiile 15, 16 și 17.

18. Diviziunea indicată de galvanometru la operația 16 raportată pe o curbă de etalonare (fig. 4), pentru trasarea căreia s'a procedat la fel însă cu lichidul de concentrație cunoscută în corp activ, dă rezultatul căutat.

Deschiderea din dreapta cutiei aparatului permite reglarea po-

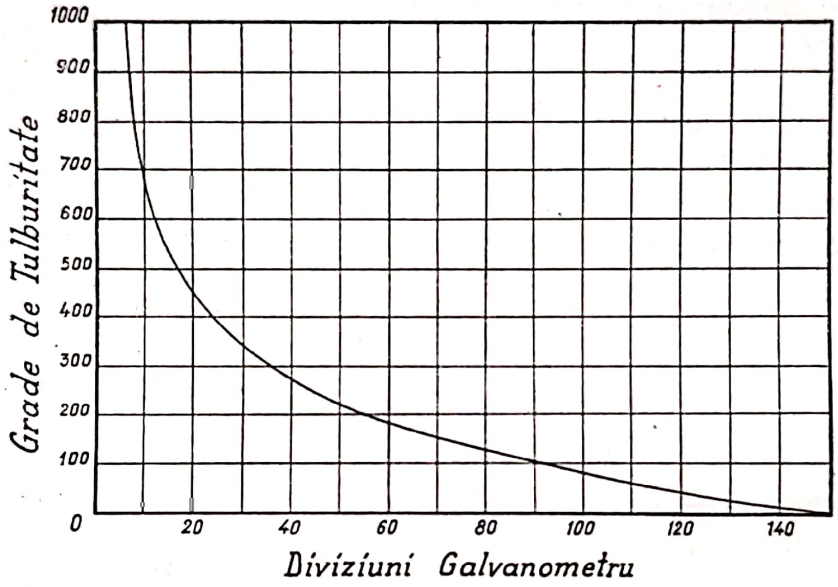


Fig. 4.

ziției relative a lămpilor, cuvetei sferice și fotoelementului. Această poziție trebue să satisfacă următoarele cerințe:

a) Pata luminoasă dată de lampa de măsurare prin cuveta sferică plină cu apă distilată, pe fotoelement, trebue să acopere cât mai exact partea sensibilă a acestuia.

b) Rezistențele M și m și C trebue să fie capabile de a aduce acul galvanometrului la diviziunea 150.

Aplicațiuni. Departe de a putea epuiza toate posibilitățile de folosire a photanametrului notăm mai jos câteva aplicațiuni din literatura pe care am avut-o la dispoziție. Deși grupate pe anumite specialități, întrebuințarea lor, în mai toate cazurile, au un caracter general.

Chimie analitică. Determinări de Arsenic (5), Plumb (6), Cupru (7), Amoniac (1), Mercur (1), Mangan (1), Fluor (2) (21), Fosfați (3), P_H, Iod (19) (22), Acid cianhidric (20).

Scanned with OKEN Scanner

Ape. Tulburitate, Sulfați (4) (33), Fer (23), Mangan (23), Fenol (23), Plumb (23).

Chimie organică. Furfurol (13), metanol (13), alcool etilic (17), glycerol (17).

Metalurgie. Carbon (8), Mangan (8), Crom (8), Cupru (8), Titan (8), Vanadiu (8), Molibden (8), Sulf (8).

Bere, vin. Determinarea clarității și culorii (9).

Industria zahărului. Tulburitate în soluție.

Biologie. Albumină (10).

Derivate din petrol. Culoarea bitumelor și asfalturilor (18), culoarea și claritatea uleiurilor (9).

Afară de aceste determinări analitice photanametrul poate urmări cinetica unei reacțiuni colorate (15), viteza de coagulare, determinarea suprafeței specifice a materialelor granulare (14).

LITERATURĂ

1. MÜLLER H. RALPH, Photometrie in Microanalysis. Photoelectric Methods in Macro-and Microanalysis. Ind. Eng. Chem. An Ed. **7**, 223, (1935).
2. WILCOX L. V., A Photronic Colorimeter and its application to the determination of Fluoride. Ind. Eng. Chem. An Ed. **6**, 167, (1934).
3. ZINZADZE CH., Colorimetric Methods for the determination of phosphorus. Ind. Eng. Chem. An Ed. **7**, 227, (1935).
4. SHEEN R. T., KAHLER A. L., ROSS E. M., Turbidimetric Determination of Sulfate in Water. Ind. Eng. Chem. An Ed. **7**, 262, (1935).
5. ZINZADZE CH., Colorimetric Methods for determination of Arsenic in Phosphorus-Free Solutions. Ind. Eng. Chem. An Ed. **7**, 230, (1935).
6. WINTER O. B., ROBINSON H. M., LAMB F. W. and E. J. MÜLLER, Determination of Lead. A notification of the Fischer-Leopold Method. Ind. Eng. Chem. An Ed. **7** 265, (1935).
7. JOHN H. Y. and CRUMPLER T. B., A Photoelectric Colorimeter. Ind. Eng. Chem. An. Ed. **7**, 281, (1935).
8. KROPFS O., Die wichtigsten colorimetrischen Bestimmungen im Eisenhüttenlaboratorium unter Verwendung des Leitz-Colorimeter. Chem. Ztg. **57**, 843, (1933).
9. LANGE B., Über ein neues lichtelektrisches Colorimeter. Chem. Fabrik **7**, 45, (1934).
10. LANGE C., Quantitative Eiweissbestimmungen und Kolloidchemie. Kolloid Z. **68**, 69, (1934).
11. MÜLLER F., Zur Methode der « Lichtelektrischen Titrationen ». Z. Elektrochemie **40**, 46—51, (1934).
12. LANGE B., Über ein neues lichtelektrisches Colorimeter. Chem. Fabrik **5**, 457, (1932).
13. MOHLER H., BENZ H., Photoelectric estimation of furfurols and methanol. Mitt. Lebensm. Hyg. **25**, 161—5, (1934).
14. KLEIN A., The suspension turbidimeter for determination of specific superficie of granular materials. Proc. Am. Soc. Test. Materials No. **51**, 12, (1934).
15. BRAUER G., A photoelectric photometer for measurements of reaction kinetics. Z. physik. Chem. B. **26**, 71—80, (1934).
16. SCOTT A. F., FRANK H. HARLEY, Procedure for the preparation of uniform nephelometric suspension. Journ. Am. Chem. Soc. **56**, 333, (1934).

Scanned with OKEN Scanner

17. FONTEYNE R., de SMET P., Mikrodeterm. of ethyl alcohol and of glycerol with the colorimeter and the photoelectric cell containing selenium. Mikrochemie **13**, 289, (1934) Chem. Abstracts **28**, 74, (1934).
18. GRAEFE E., Color of bitumens, especialy the asphalts. Petroleum Z. **31**. No. 11, 1 (1935).
19. MÜLLER R. H., Mc KENNA M. H., Photoelectric Colorimetry VIII « The Starch Iodine System ». Journ. Am. Chem. Soc. **58**, 1017, (1936).
20. BARTHOLOMEW E. T., RALY E. C., Photronic, Photoelectric Turbidimeter for Determining Hydrocyanic Acid in Solutions. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **7**, 68, (1935).
21. STEVENS R. E., Nephelometric Determination of Fluorine. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 248 (1936).
22. WOODARD H. O., Colorimetric Determination of Iodine by the Starch-Iodine Reaction. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 331, (1934).
23. NAUMANN E., NAUMANN K., Lichtelektrische Colorimetrie in der Wasseruntersuchungen. Z. Anal. Chem. **97**, 81, (1935).
24. LANGE B., Die Photoelemente und ihre Anwendung. Verlag Johann Ambrosius Barth (1936).

MATERII IN SUSPENSIE

Materiile în suspensie sunt de natură minerală sau organică. Până la o anumită limită de finețe ele au tendința de a se depune după mărimea și greutatea lor specifică.

Determinare gravimetrică

1. Intr'o fiolă de cântărire, se usucă un filtru cantitativ în etuvă la 110° C timp de două ore.

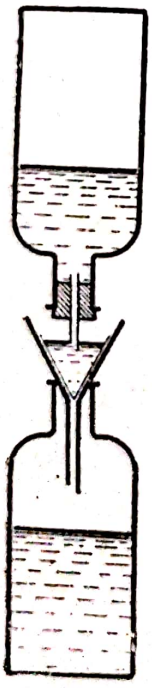


Fig. 5.

2. După răcire, se cântărește exact filtrul (tot în fiolă pentru a nu absorbi umiditate din aer).

3. Se montează aparatul de filtrare din fig. 5 compus dintr'o sticlă obișnuită de 1 litru în care se pune o cantitate măsurată (1000 cmc) din apa de cercetat; această sticlă este astupată cu un dop de cauciuc prin care trece un tub scurt de sticlă tăiat pieziș la capătul exterior. Sticla este răsturnată cu dopul în jos astfel încât tubul de sticlă să ajungă în pâlnia de filtrare până la 1 cm sub marginea filtrului din pâlnie. Lichidul se menține dela sine la acest nivel în tot timpul filtrării. Avem astfel un dispozitiv automat de filtrare: în momentul când nivelul lichidului din pâlnie scade sub tubul de sticlă, o cantitate de aer intră prin tub în sticlă și un volum egal de lichid curge în filtru până când astupă intrarea aerului. In același timp se obține și o agitare a lichidului din sticlă. Acest dispozitiv este recomandabil pentru apele și lichidele care filtrează greu: operația se efectuează dela sine fără supraveghere (de ex. în cursul nopții).

Timpul de filtrare este mult scurtat dacă se folosește efectul de sugere al coloanei de lichid din gâtul pâlniei, lipind

bine filtrul de pâlnie. La acest rezultat ajută mult ruperea colţului îndoit al filtrului, aşa cum arătăm în fig. 6.

4. După filtrare se spală precipitatul cu puţină apă distilată.

5. Se usucă filtrul în etuvă la 110° timp de două ore.

6. Se cântăreşte filtrul uscat în aceeaşi fiolă (dela operaţia 2).

7. Se cere adesea şi materiile în suspensie uscate în etuvă la 180° C.

8. Pentru a obţine cantitatea de materii organice se calcinează filtrul într'un creuzet adus la greutate constantă.

9. După răcire, se cântăreşte creuzetul cu materiile organice calcinate.

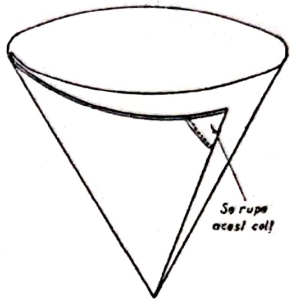


Fig. 6.

Notaţiuni:

A cmc = cantitatea de apă luată pentru determinare (op. 3)
a mg = fiola + filtrul uscat (op. 2)
b mg = fiola + filtrul cu materii în suspensie uscat (op. 6)
c mg = creuzetul gol (op. 8)
d mg = creuzetul + materii în suspensie calcinate (op. 9).

Rezultat:

$$\text{Materii în suspensie, uscate la 110°C} = \frac{1000\,(b-a)}{A} \text{ mg/litru}$$

$$\text{Materii minerale în suspensie} = \frac{1000\,(d-c)}{A} \text{ mg/litru}$$

$$\text{Materii organice în suspensie} = \frac{1000\,[(b-a)-(d-c)]}{A} \text{ mg/litru}$$

Observaţie. Această separare a materiilor minerale de cele organice numai prin simplă calcinare nu este decât aproximativă întrucât anumiţi componenţi anorganici se descompun — mai cu seamă dacă calcinarea este puternică — iar alţii se oxidează.

Determinare rapidă volumetrică

Intr'un pahar conic special, gradat la partea inferioară în cmc se lasă să decanteze apele de râu patru ore iar apele de canal două ore şi se citeşte numărul de cmc de materii depuse.

Noroiul depus conţine multă apă (aprox. 90—95%).

In paharul conic se poate urmări depunerea materiilor în suspensie în funcţie de timp. De multe ori se observă o tasare a noroiului depus.

CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ

Apa absolut pură conduce rău electricitatea; cu cât conține mai multe săruri dizolvate, conductibilitatea electrică crește.

Ca și alte măsurători fizice, determinarea conductibilității electrice se face repede — chiar continuu sau cu înregistrare automată — și este un control prețios în tehnică; d. ex. controlul conținutului de săruri în apele de condensare la turbine (se poate găsi când o țeavă a condensatorului este crăpată), controlul apei distilate, antrenarea lichidului în vaporii de distilare, identificarea rapidă a unei ape, determinarea concentrației unei soluții, etc.

Rezistența specifică ρ a unei soluții este rezistența electrică a unui cub cu latura de 1 cm. din aceea soluție.

Conductibilitatea electrică $\varkappa = 1/\rho$ este inversul rezistenței specifice.

Ca și pentru conductorii metalici, se aplică și pentru soluții

$$R = \rho \frac{l}{s} = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{l}{s} = \frac{C}{\varkappa} \qquad (5)$$

în care:

R ohm	= rezistența electrică a lichidului de cercetat între doi electrozi fixi
ρ ohm. cm	= rezistența specifică a lichidului
$\varkappa$ ohm^{-1}. cm^{-1}	= $1/\rho$ = conductibilitatea specifică a lichidului
l cm	= distanța medie străbătută de curent între cei doi electrozi
s cmp	= secțiunea medie a lichidului între electrozi
C cm^{-1}	= capacitatea aparatului de măsură, definită ca $= l/s$.

La conductorii metalici, lungimea și secțiunea conductorului se poate măsura ușor. Pentru lichide această măsurare este imposibilă pentrucă liniile de forță răspândite în lichid urmează drumuri de lungimi diferite. Se poate însă determina valoarea capacității C (constantă pentru o anumită temperatură și caracteristică pentru fiecare aparat) prin măsurarea rezistenței date în același aparat de un lichid a cărui conductibilitate este cunoscută.

In tabela 2 dăm conductibilitățile specifice pentru câteva soluțiuni întrebuințate curent în acest scop.

Aparatul pentru determinarea rezistenței R a lichidului este o punte Wheastone.

La aparatul Pleisner (fig. 7) puntea propriu zisă este un fir de platină învârtit în spirală pe un tambur. Două gradațiuni indică poziția cursorului pe punte. Aparatul de zero este un telefon. Curentul este dat de o baterie și transformat în curent alternativ de un întrerupător. Alte aparate folosesc curent continuu și ca instrument de zero un galvanometru. Rezistența fixă r poate fi 1, 10, 100 ohmi.

TABELA Nr. 2. — CONDUCTIBILITĂŢILE SPECIFICE ALE SOLUŢIILOR DE ETALONARE

Temp °C	$\varkappa \cdot 10^6$ ohm^{-1} . cm^{-1} .		
	Sulfat de calciu saturat	KCl 0,1 n	KCl 0,01 n
15	1734	10480	1147
16	1782	10720	1173
17	1831	10950	1199
18	1880	11190	1225
19	1928	11430	1251
20	1976	11670	1278
21	2024	11910	1305
22	—	12150	1332
23	—	12390	1359
24	—	12640	1386
25	—	12880	1413

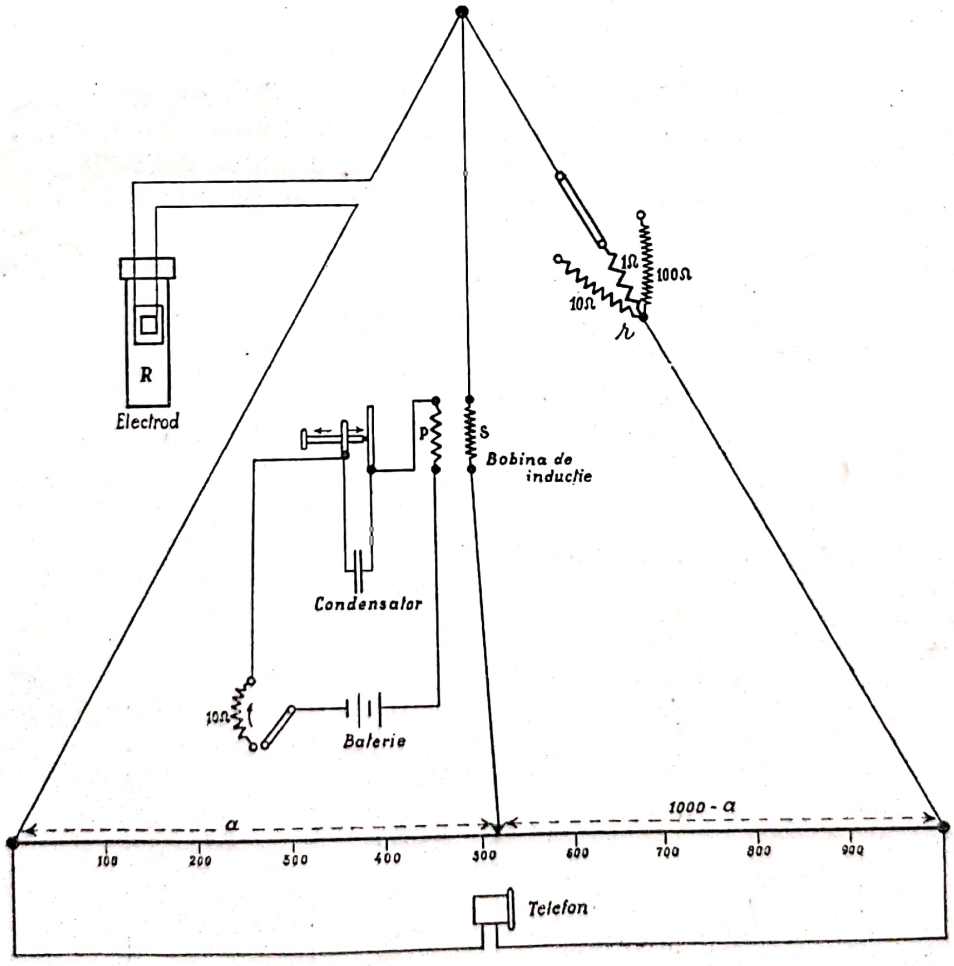


Fig. 7.

In momentul când galvanometrul indică zero sau zgomotul din telefon este minim putem scrie că produsele rezistențelor opuse sunt egale:

$$a \cdot r = R\,(1000 - a) \qquad (6)$$

de unde

$$R = \frac{a \cdot r}{1000 - a} \qquad (7)$$

Determinarea. 1. Se spală bine celula aparatului.
2. Se clătește de câteva ori cu apa de cercetat.
3. Se umple celula cu apa de cercetat.
4. Se măsoară temperatura apei.
5. Se montează aparatul după instrucțiunile fiecărui aparat.
6. Se măsoară rezistența prin deplasarea cursorului pe punte până când zgomotul în telefon este minim. Dacă minimul se obține când cursorul este către marginea punții se schimbă rezistența fixă. Precizia este mai mare când cursorul este mai aproape de mijlocul punții.
7. Se determină constanta C repetând operațiile $1 \div 6$ cu una din soluțiile de conductibilitate cunoscută arătate în tabela 2.

Calcul:

r ohm = rezistența fixă când se determină conductibilitatea apei
r' ohm = rezistența fixă când se etalonează celula
a = diviziuni citite pe punte (ramura din stânga)
$1000 - a$ = diviziuni în ramura din dreapta a punții
R ohm = $r.\,a/(1000 - a)$ rezistența celulei plină cu apa de cercetat
R' ohm = idem în cazul când celula este plină cu lichid de conductibilitate cunoscută
$\varkappa$ $\text{ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ = conductibilitatea apei de cercetat
$\varkappa'$ $\text{ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ = conductibilitatea cunoscută a lichidului de etalonare
f = un factor de corecție după tabela 3 pentru a obține conductibilitatea la 18° C atunci când măsurătoarea s'a făcut la altă temperatură.

TABELA Nr. 3. — CORECȚIA DE TEMPERATURĂ (f)

Temp. °C	,0	,2	,4	,6	,8
15	1,074	1,068	1,063	1,058	1,053
16	1,048	1,043	1,038	1,033	1,028
17	1,024	1,019	1,014	1,009	1,004
18	1,000	0,996	0,991	0,987	0,982
19	0,978	0,974	0.969	0,965	0.960
20	0,956	0,952	0,948	0,944	0,940
21	0,936	0,932	0.928	0,924	0,920
22	0,916	0,912	0,908	0,904	0,900
23	0,897	0,893	0,890	0,886	0,883
24	0,879	0,876	0,872	0,868	0,865

Scanned with OKEN Scanner

Capacitatea aparatului se obține din ecuațiile (5) și (7) cu datele etalonării:

$$C = \varkappa' R' = \varkappa' \frac{r' . a'}{1000 - a'} \tag{8}$$

Conductibilitatea electrică a apei se obține tot din ecuația (5)

$$\varkappa = \frac{C}{R} \tag{9}$$

sau, când măsurătoarea nu s'a făcut la 18° C

$$\varkappa_{18} = \frac{C.f}{R} \tag{10}$$

Rezultat

Conductibilitatea electrică se dă înmulțită cu 10^6 și pentru 18° C:

$$\text{Cond. elect.} \times 10^6 = \varkappa_{18} . 10^6 = \frac{C.f}{R} 10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Rezidiul fix poate fi obținut aproximativ din conductibilitatea electrică:

$$\text{Rezidiu fix} = 0{,}75 \ \varkappa_{18} . 10^6 \text{ mg/litru}$$

REZIDIUL FIX

Definiții:

Rezidiul fix = materiile dizolvate în apă și nevolatile la 110 respectiv 180° C

Rezidiul total = Rezidiul fix + Materiile în suspensie

Rezidiul fix are componenți minerali și organici.

Determinare. 1. Intr'o capsulă de porțelan, cuarț, platină sau sticlă, de greutate constantă (cele de porțelan sau sticlă după ce au fost încălzite în etuvă la 110°, cele de platină sau cuarț după ce au fost calcinate) se evaporează pe baia de apă sau la flacără mică — să nu fiarbă — o cantitate măsurată de apă (250 ÷ 1000 cmc).

2. După evaporare completă se ține capsula în etuvă la 110° C două ore.

3. Se răcește în exicator.

4. Se cântărește repede pentru ca să nu absoarbă umezeală din atmosferă.

5. Când se cere și rezidiul fix la 180° C se mai usucă odată capsula în etuvă la 180° C timp de o oră.

6. Pentru a obține separat componenții minerali și organici din rezidiul fix, se calcinează la roșu capsula de cuarț sau de platină; sau se poate lucra și în modul următor:

7. Intr'un creuzet de greutate constantă se aduce o cantitate de rezidiu, fix ras cu un cuțit din capsula în care a fost determinat. (op. 4 resp. 5).

8. Se cântărește cantitatea de rezidiu luată în creuzet.

9. Se calcinează la roșu.

10. După răcire în exicator se cântărește.

Notațiuni :

A cmc = cantitatea de apă luată pentru determinare (op. 1)
a mg = greutatea capsulei (op. 1)
b mg = capsula + rezidiul fix (op. 4)
c mg = creuzetul gol (op. 7)
d mg = creuzetul + rezidiul fix necalcinat (op. 8)
e mg = creuzetul + rezidiul fix după calcinare (op. 10)

Rezultat :

Rezidiul fix la 110° C (resp. 180° C) $= \frac{1000\,(b - a)}{A}$ mg/litru

Rezidiul fix mineral. . . . . $= \frac{1000\,(e - c)\,(b - a)}{A\,(d-c)}$ mg/litru

Rezidiul fix organic . . . . . $= \frac{1000\,(d - e)\,(b - a)}{A\,(d - c)}$ mg/litru

Observația dela pag. 23 pentru materiile în suspensie este valabilă și pentru rezidiul fix.

ALCALINITATEA

Alcalinitatea apelor naturale este datorită de cele mai multe ori bicarbonaților de calciu și de magneziu. In apele epurate, alcalinitatea provine și din reactivii adăugați: var, hidrat de sodiu, sodă, fosfatul trisodic, sulfit de sodiu, etc.

Determinarea alcalinității se face titrând 100 cmc apă cu acid clorhidric 0,1 n în prezența fenolftaleinei sau metilorange-ului. Din cauza intervalului diferit de virare, cele două titrări dau alcalinități diferite:

Titrând în prezența fenolftaleinei neutralizăm:

hidrații + 1/2 carbonați + 1/3 fosfați tribazici

deoarece bicarbonații și fosfații mono și dibazici — în concentrațiile normale din apă — nu sunt alcalini față de fenolftaleină care virează în intervalul alcalin ($P_H = 8 \div 10$).

Titrând în prezența metilorange-lui neutralizăm toată alcalinitatea din apă, adică:

hidrații (sau bicarbonații) + carbonații + fosfații.

deoarece metilorange-ul virează în intervalul acid ($P_H = 4 \div 5$). Am scris hidrați sau bicarbonați fiindcă după cum se vede din reacția:

$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{--} + H_2O \qquad (11)$$

hidrații și bicarbonații dau carbonați, pe lângă care mai rămâne excesul de hidrați sau de bicarbonați.

Determinarea alcalinității față de fenolftaleină.

1. Intr'un flacon care se poate închide bine cu dop de sticlă sau de cauciuc se ia 100 cmc apă.

2. Se adaugă 2÷4 picături de fenolftaleină (reactiv 38); lichidul se colorează în roșu. Dacă rămâne incolor alcalinitatea față de fenolftaleină este zero.

3. Se titrează cu acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5) până la decolorarea soluției. Titrarea se face adăugând acidul în porțiuni mici și agitând de fiecare dată flaconul închis. Inchiderea flaconului evită eșirea bioxidului de carbon.

Determinarea alcalinității față de metilorange.

4. In lichidul decolorat după operația 3 se adaugă 2÷4 picături de metilorange (reactiv 57). Lichidul se colorează în galben. Dacă apa de cercetat este colorată — cum este adesea apa din cazanele de aburi — este mai bine să se ia ca indicator roșul de Congo care virează dela roșu (bazic) la albastru (acid).

5. Se continuă titrarea cu acid clorhidric 0,1 n până la virarea lichidului în portocaliu. In timpul titrării flaconul rămâne deschis. Culoarea finală trebue să fie identică cu cea obținută când s'a stabilit factorul acidului clorhidric cu care s'a făcut titrarea.

Notațiuni:

A cmc = apă luată pentru determinare
p cmc = acid clorhidric 0,1 n cu care s'a titrat în prezența fenolftaleinei (op. 3)
m' cmc = acid clorhidric 0,1 n cu care s'a continuat titrarea în prezența metilorange-ului (op. 5)
m cmc = $p + m'$ = acidul clorhidric 0,1 n total, întrebuințat la ambele titrări
P °germ = alcalinitatea față de fenolftaleină în °germ.
M °germ = alcalinitatea față de metilorange în °germ.

Rezultat:

$$\text{Alcalinitatea față de fenolftaleină} = \frac{1000}{A} p \text{ cmc 0,1 n/litru}$$

$$P = 0{,}28 \frac{1000}{A} p \text{ °germ.}$$

Alcalinitatea față de metilorange $= \frac{1000}{A} m$ cmc 0,1 n/litru

$$M = 0{,}28 \frac{1000}{A} m \text{ °germ.}$$

Pentru determinarea hidraților, bicarbonaților și carbonaților a se vedea pag. 74.

INDICELE DE SODIU

La supravegherea cazanelor de aburi se întrebuințează, în locul alcalinității apei din cazan, noțiunea *indice de sodiu*, I_{Na} (germ. Natronschutzzahl, Natronzahl, N.Z) care reprezintă alcalinitatea apei dată în mg NaOH/litru. Alcalinitatea corespunzătoare carbonaților, fosfaților (la apele epurate cu fosfat trisodic) și sulfiților (la apele desoxigenate cu sulfit) este adăugată, celei date de hidrați prin reducere cu anumiți coeficienți empirici.

Indicele de sodiu este definit prin ecuația:

$$I_{Na} = (NZ) = NaOH + \frac{Na_2CO_3}{4{,}5} + \frac{Na_3PO_4, 12H_2O}{1{,}5} + \frac{Na_2SO_3}{4{,}5} \text{ mg/litru} \qquad (12)$$

Pentru fiecare cazan se recomandă ca prin diferite mijloace (purjare, variația reconducerii, tratarea apei) să se mențină valoarea indicelui de sodiu în anumite limite care depind de tipul cazanului, presiunea la care se lucrează, etc.

Scopul menținerii unei anumite alcalinități în cazan este evitarea coroziunilor și a depunerilor (crustelor) tari de silicați prin menținerea silicei în soluție ca silicat.

Determinarea în apele care nu conțin fosfați și sulfiți

In 100 cmc de apă din cazan (filtrată) se determină în modul arătat la pag. 29:

p = alcalinitatea (în 100 cmc) față de fenolftaleină
m = alcalinitatea (în 100 cmc) față de metilorange.

Din cele arătate la pag. 74, și 75 rezultă:

Hidrați (transformați în NaOH) $= 40\,(2p - m)$ mg/litru.
Carbonați (transformați în Na_2CO_3) $= 53 \times 2\,(m - p)$ mg/litru.

$$\text{Indicele de sodiu} = 40\,(2p - m) + \frac{106}{4{,}5}(m - p).$$

Rezultat:

$$I_{Na} = 40\,(2\,p - m) + 23{,}8\,(m - p).$$

Determinarea în apele care conțin hidrați, carbonați și fosfați

1. In 100 cmc apă din cazan (filtrată) se determină alcalinitatea față de fenolftaleină (a se vedea pag. 29).

2. Se continuă titrarea în prezența metilorange-ului determinând alcalinitatea față de metilorange (a se vedea pag. 29).

3. Se adaugă încă 10 cmc acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5).

4. Se suflă prin lichid un curent de aer, pentru a îndepărta bioxidul de carbon. Este bine ca aerul să treacă întâi printr'o sticlă spălătoare cu soluție de hidrat de potasiu.

5. Se titrează cu hidrat de sodiu 0,1 n până la apariția culorii roșii a fenolftaleinei care se găsește în apa titrată (operația 1). Lichidul trece prin următoarele culori: roșu (metilorange), portocaliu galben, roșu (fenolftaleină).

Notațiuni:

s cmc = acid clorhidric 0,1 n total întrebuințat la operațiile 1, 2 și 3
l cmc = hidrat de sodiu 0,1 n (operația 5).
Notațiunile dela pag. 30 rămân și aici valabile.

Rezultat:

Hidrați $= 40\,(2\,p - m)$ mg/litru
Carbonați $= 106\,(s - l)$ mg/litru
Fosfați $= 71\,[m - (s - l)]$ mg P_2O_5/litru
$= 380\,[m - (s - l)]$mg Na_3PO_4, 12 H_2O/litru.

$$\text{Indicele de sodiu} = 40\,(2\,p - m) + \frac{106}{4{,}5}\,(s - l) + \frac{380}{1{,}5}\,[m - (s - l)]$$

$$I_{Na} = 40\,(2\,p - m) + 23{,}8\,(s - l) + 253\,[m - (s - l)]$$

DURITATE

Duritatea este proprietatea pe care sărurile de calciu și de magneziu o comunică apei. Efectele aparente ale acestei proprietăți sunt: depozite mai mari și mai aderente când apa este fiartă (ex. în cazanele de aburi), formarea săpunurilor insolubile de unde rezultă un consum mai mare de săpun în spălători și îmbâcsirea țesăturilor,

înmuierea înceată a legumelor (boabelor), etc. prin fierbere. Aceste efecte desavantajoase fac ca duritatea să fie primul element care trebue cunoscut mai cu seamă când este vorba de ape pentru utilizare industrială.

Duritatea se măsoară curent în grade a căror valoare variază după țări:

Gradul german este duritatea coresp. la 10 mg CaO/litru
Gradul francez este duritatea coresp. la 10 mg $CaCO_3$/litru
Gradul englez este duritatea coresp. la 1 grain $CaCO_3$/gallon
$= 64{,}8$ mg $CaCO_3/4{,}543$ litri
$= 14{,}26$ mg $CaCO_3$/litru

deci:

1 °germ	=	1,79 °franc	=	1,25 °engl
0,56 °germ	=	1 °franc	=	1,70 °engl
0,80 °germ	=	1,43 °franc	=	1 °engl

Pentru calculul durității toate sărurile de calciu și de magneziu sunt transformate în cantitatea echivalentă de CaO resp. de $CaCO_3$ după cum se dă duritatea în °germ sau în °franc.

De. ex. *a* mg MgO/litru corespunde la:

$$\frac{a\ CaO}{MgO} = \frac{56{,}08\ a}{40{,}32} = 1{,}39\ a \text{ mg CaO/litru} = \frac{1{,}39}{10}\ a \text{ °germ. de durit.}$$

Duritatea temporară. Prin fierbere apa naturală se tulbură. Acest fenomen se datorește descompunerii bicarbonaților de calciu și magneziu în carbonați insolubili după reacția [1]):

$$Ca\ (CO_3H)_2 = \underline{Ca\ CO_3} + H_2O + CO_2 \qquad (13)$$

Această duritate provenită din bicarbonați de calciu și magneziu se numește duritate temporată.

Duritatea permanentă este restul durității format din sărurile de calciu și magneziu sub formă de sulfați, cloruri, etc.

Duritatea totală este suma durității temporare și permanente, și reprezintă, deci, totalitatea sărurilor de calciu și magneziu din apă.

Pentrucă de cele mai multe ori în ape nu se găsesc săruri bazice alcaline, din duritatea temporară, care reprezintă atunci singurele săruri bazice din apă, se poate deduce — prin calcul — alcalinitatea apei și. invers din alcalinitate se poate calcula duritatea temporară.

Sunt însă dese excepțiuni când apele conțin și bicarbonați sau carbonați alcalini proveniți din trecerea apei prin straturi de zeoliți naturali de forma $2\ SiO_2\ Al_2O_3\ Na_2O\ 6H_2O$ sau simplificat PNa_2:

$$P\ Na_2 + Ca\ (HCO_3)_2 = PCa + 2\ Na\ HCO_3$$

[1]) Atunci când interesează, vom sublinia, în reacție, sărurile insolubile.

In astfel de cazuri duritatea temporară găsită prin calcul din determinarea alcalinității nu mai este duritatea temporară reală. Astfel — greșit — calculată, duritatea temporară apare adesea mai mare decât duritatea totală.

In aceste cazuri, duritatea temporară poate fi găsită — conform definiției, eliminând-o prin fierbere și determinând, după filtrare, diferența durității permanente rămase față de duritatea totală inițială.

Metodele pentru determinarea durității sunt numeroase. Vom descrie în detaliu următoarele metode titrimetrice:

Boutron-Boudet cu soluție de săpun, indicator spuma.
Clark cu soluție de săpun, indicator spuma.
Blacher cu soluție de săpun, indicator fenolftaleina.
Legler-Thiele cu acid clorhidric și leșie, indicator acidul rozolic.
Wartha-Pfeifer cu acid clorhidric și leșie, indicator metilorange.

Metodele Boutron-Boudet și Clark au avantajul rapidității, ele prezintă însă dificultăți când apele de cercetat sunt bogate în săruri de magneziu. In acest caz este preferabilă metoda Blacher. Metoda Wartha-Pfeifer și mai cu seamă Legler-Thiele sunt mai exacte dar mai puțin expeditive.

Metoda Boutron-Boudet

Cele mai expeditive metode pentru determinarea durității sunt metodele titrimetrice cu soluțiuni de săpun. Săpunurile alcaline solubile precipită sărurile de calciu și magneziu (duritatea) ca săpunuri insolubile. Când această precipitare s'a terminat, excesul de săpun alcalin produce la agitare o spumă persistentă care servește ca indicator pentru sfârșitul titrării.

Dintre metodele cu săpun, metoda Boutron-Boudet este cea mai simplă și cere cantități mici de apă și de reactiv.

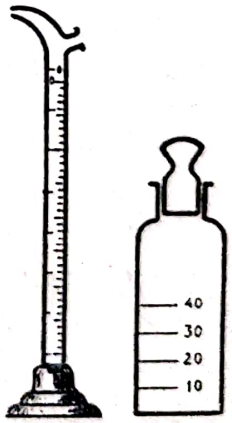


Fig. 8.

Aparatul se compune din:

a) Un flacon de sticlă de aprox. 100 cmc capacitate gradat la 10, 20, 30 și 40 cmc.

b) O biuretă numită hidrotimetrică (fig. 8) din care se poate pica soluțiunea de săpun. Diviziunile biuretei dau în °franc (sau în °germ) direct duritatea când se titrează 40 cmc de apă. Deasupra diviziunei *O* mai este încă o diviziune până la care se toarnă soluțiunea de săpun: cantitatea de soluție de săpun dintre cele două diviziuni reprezintă excesul de săpun necesar pentru a forma spuma indicatoare după ce duritatea a fost precipitată.

Determinare. 1. Se toarnă în flacon 40 cmc apă de analizat (când apa are peste 20 °franc de duritate se ia numai 20 sau chiar 10 cmc și se diluează până la 40 cmc cu apă distilată).

2. Se umple biureta hidrotimetrică până la diviziunea superioară cu soluție de săpun (reactivul 74 sau 75).

3. Se titrează picând soluția de săpun din biuretă în apa din flacon și agitând. Titrarea este terminată când se formează o spumă de 5 mm grosime și care persistă 5 minute.

4. Duritatea se citește direct pe biuretă și se înmulțește cu factorul soluției de săpun dacă acest factor nu este 1.

Observațiuni. La metodele cu soluțiuni de săpun să nu se confunde precipitatul de săpunuri insolubile care se ridică la suprafața soluției cu spuma indicatoare.

In cazurile de nesiguranță, când se formează mult precipitat de săpunuri insolubile, se va repeta determinarea luând apa diluată de 2, 4 ori cu apă distilată și ținând seama, la calcul, de factorul de diluare.

Metoda Clark.

Și această metodă se bazează tot pe precipitarea durității cu soluție titrată de săpun având ca indicator formarea spumei:

$$2\,C_{17}H_{33}COOK + CaSO_4 = \underbrace{Ca(C_{17}H_{33}COO)_2}_{\text{oleat (săpun) de calciu insolubil}} + K_2SO_4 \qquad (14)$$

oleat (săpun) de potasiu solubil

Aparatul este format din:

a) Un flacon de sticlă de aprox. 250 cmc gradat la 100 cmc.

b) O biuretă obișnuită de 50 cmc.

Determinarea: 1. Se toarnă în flacon 100 cmc apă de cercetat (la apele cu peste 10° germ duritate se ia 50 sau chiar 25 cmc și se completează cu apă distilată până la 100 cmc).

2. Se umple biureta cu soluția de săpun specială pentru această metodă (reactivul 76).

3. Se titrează apa din flacon, agitând după fiecare adaus de săpun, până când se formează o spumă de 5 mm care persistă 5 minute.

Calcul:

A cmc = cantitatea de apă luată pentru analiză (op. 1)
a cmc = soluție de săpun întrebuințată pentru titrare (op. 3)
f = factorul soluției de săpun.

Nu există o proporționalitate riguroasă între cantitatea de soluție de săpun întrebuințată pentru titrare și duritatea apei.

Duritatea se găsește căutând în tabela următoare duritatea în °germ corespunzătoare la:

$$\frac{100\,a\,f}{A} \text{ cmc soluție de săpun}$$

TABELA Nr. 4

$\frac{100\ af}{A}$ cmc	Duritate °germ	$\frac{100\ af}{A}$ cmc	Duritate °germ	$\frac{100\ af}{A}$ cmc	Duritate °germ
1,4	0	16	3,72	31	7,83
2	0,15	17	3,98	32	8,12
3	0,40	18	4,25	33	8,41
4	0,65	19	4,52	34	8,70
5	0,90	20	4,79	35	8,99
6	1,15	21	5,06	36	9,28
7	1,40	22	5,33	37	9,57
8	1,65	23	5,60	38	9,87
9	1,90	24	5,87	39	10,17
10	2,16	25	6,15	40	10,47
11	2,42	26	6,43	41	10,77
12	2,68	27	6,71	42	11,07
13	2,94	28	6,99	43	11,38
14	3,20	29	7,27	44	11,69
15	3,46	30	7,55	45	12,00

Observațiunile dela metoda Boutron-Boudet (pag. 34) sunt valabile și pentru metoda Clark.

Metoda Blacher

In cele două metode pentru titrarea durității, descrise anterior, indicatorul care arată sfârșitul titrării este spuma de săpun.

Metoda Blacher titrează duritatea tot cu soluție de săpun însă utilizează un indicator colorat: fenolftaleina. Este preferabilă primelor două metode, când apa este bogată în săruri de magneziu.

$$\underset{\text{Palmitat de potasiu (săpun)}}{C_{15}H_{31}COOK} + HOH \rightleftarrows \underset{\text{acid palmitic (acid slab)}}{C_{15}H_{31}COOH} + \underset{\text{hidrat de potasiu (bază tare)}}{KOH} \qquad (15)$$

Din această hidroliză rezultă un acid slab (acidul palmitic) și o bază tare (hidratul de potasiu) care colorează fenolftaleina în roșu. Coloraţia roșie a fenolftaleinei nu apare atât timp cât săpunul alcalin este întrebuințat pentru precipitarea durităţii, întrucât săpunurile de calciu și magneziu sunt insolubile deci nehidrolizate.

Determinarea. 1. In 100 cmc de apă de cercetat se adaugă 2÷3 picături de metilorange (reactiv 57).

2. Se titrează cu acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5) până la virarea indicatorului în roșu (se trece puțin peste limită).

3. Se ia din nou 100 cmc apă de cercetat și se adaugă (fără metilorange) cantitatea de acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5) determinată

la operația 2 ca fiind suficientă pentru a da apei o reacțiune slab acidă.

4. Se îndepărtează acidul carbonic format prin acidulare, lăsând să treacă timp de 15 minute un curent de aer (liber de bioxid de carbon) sau fierbând apa timp de 20 minute. După fierbere se răcește.

5. Se adaugă 2÷3 picături de fenolftaleină (reactiv 38).

6. Se adaugă câteva picături dintr'o soluție alcoolică de hidrat de potasiu (reactiv 44) până când apare o slabă nuanță roșie a fenolftaleinei.

7. Se titrează apoi cu palmitat de potasiu 0,1 n (reactiv 61), amestecând des, până la apariția culorii roșii.

Notațiuni:

A cmc = apă luată pentru determinare
a cmc = soluție de săpun utilizată la titrare (operația 7)
f = factorul soluției de săpun
2,8 = factorul de transformare al cmc 0,1 n în °germ. când se titrează în 100 cmc de apă.

Rezultatul:

$$\text{Duritatea} = 2{,}8 \frac{100}{A} a.f \text{ °germ.}$$

Duritatea totală: în descrierile de mai sus ale metodelor cu soluție de săpun am arătat numai modul în care se determină duritatea totală.

Duritatea permanentă: se poate găsi în același mod determinând duritatea totală a apei care a fost fiartă timp de 20 minute și apoi filtrată.

Duritatea temporară: este diferența între duritatea totală și cea permanentă.

Metoda Legler-Thiele

Este cea mai exactă metodă titrimetrică pentru determinarea durității.

Principiu. Duritatea temporară se titrează — pe baza considerentelor dela pag. 32 — cu acid clorhidric 0,1 n.

Duritatea totală se determină prin precipitarea ei cu o soluție 0,1 n de carbonat și hidrat de sodiu: sărurile de calciu sunt precipitate de carbonat iar cele de magneziu de hidrat:

$$Ca\,Cl_2 + Na_2\,CO_3 = \underline{Ca\,CO_3} + 2\,Na\,Cl \qquad (16)$$

$$Mg\,Cl_2 + 2\,Na\,OH = \underline{Mg\,(OH)_2} + 2\,Na\,Cl \qquad (17)$$

Ca indicator pentru titrări se întrebuințează acidul rozolic care este foarte sensibil și virează la punctul de neutralitate: $P_H = 7$.

Determinarea. 1. Intr'o capsulă de porțelan se ia 200 cmc apă în care se adaugă 2÷3 picături de acid rozolic (reactiv 8).

2. Se fierbe apa tot timpul titrării.

3. Se titrează cu acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5) până la apariția culorii galbene persistente. La început culoarea galbenă revine la roșu (alcalin) din cauza degajării — prin fierbere — a bioxidului de carbon care făcea apa acidă pentru indicator. La terminarea titrării virarea indicatorului este foarte netă. In timpul titrării să nu se țină biureta aproape de flacără.

4. Se îndepărtează flacăra.

5. Se adaugă cu o pipetă 20 cmc soluție 0,1 n de leșie de carbonat și hidrat de sodiu (reactiv 56).

6. Se lasă să se răcească.

7. Se trece soluția și precipitatul format, într'un balon cotit care are un semn la 200 cmc și un altul la 220 cmc.

8. Se umple balonul cu apă distilată până la 220 cmc.; se agită.

9. Se filtrează prinzându-se filtratul într'un balon cotit de 200 cmc. Restul de 20 cmc soluție au fost întrebuințați pentru umezirea filtrului și clătirea balonului în care se prinde filtratul. Luarea unei părți alicote din soluție (220/200 = 1,1) evită pierderi de timp cu spălarea paharului și a filtrului.

10. Se titrează din nou la fierbere exact ca la operația 3.

Calcul:

200 cmc = apă luată pentru determinare
a cmc = acid clorhidric 0,1 n cu care s'a titrat la operația 3
f_a = factorul acidului clorhidric 0,1 n
220 cmc = volumul lichidului după adăugarea leșiei
20 cmc = leșie 0,1 n adăugată (operația 5)
f_b = factorul leșiei 0,1 n
b cmc = acid clorhidric 0,1 n cu factorul f_a cu care s'a titrat la operația 10
1,4 = factorul de transformare al cmc 0,1 n în °germ când se titrează în 200 cmc apă.

1 cmc HCl 0,1 n neutralizează o cantitate de bicarbonat de calciu sau magneziu echivalentă cu:

$$\frac{CaO}{2 \times 10} = \frac{56}{20} = 2{,}8 \text{ mg CaO}$$

Fiindcă se lucrează cu 200 cmc și rezultatul se dă la litru rezultă că 1 cmc HCl 0,1 n corespunde la $2{,}8 \times 5 = 14$ mg CaO sau 1,4 °germ.

Rezultat:

Duritatea temporară = $1{,}4\ a.\ f_a$ °germ.

Se va avea în vedere și considerațiile dela pag. 32 și 33.

Duritatea totală: Cantitatea de leşie folosită pentru precipitarea durităţii totale este:

$$20\, f_b - \frac{220}{200}\, b\, f_a \text{ cmc } 0{,}1 \text{ n}$$

Factorul 220/200 = 1,1 provine din faptul că din cei 220 cmc de lichid în care am adăugat leşia nu am luat pentru titrare (operaţia 9) decât 200 cmc.

Rezultat:

$$\text{Duritatea totală} = 1{,}4\ (20\, f_b - 1{,}1\ b\ f_a)\ ^\circ\text{germ}$$

Duritatea permanentă se deduce scăzând duritatea temporară din duritatea totală.

Metoda Wartha-Pfeifer

Metoda Wartha-Pfeifer este identică cu metoda Legler-Thiele cu diferenţele că întrebuinţează ca indicator metilorange-ul în locul acidului rozolic şi că titrările se fac la rece nu la fierbere.

Determinarea durităţii prin calcul

Cunoscând:

a mg/litru = conţinutul apei în magneziu (MgO): a se vedea determinarea la pag. 60.

b mg/litru = conţinutul apei în calciu (CaO): a se vedea determinarea la pag. 57.

$$1{,}4 = \text{factorul de transformare } \frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} = \frac{56}{40}$$

şi aplicând definiţia durităţii totale (H) şi a gradului german de duritate (1 °germ = 10 mg CaO/litru) se poate calcula duritatea totală după formula:

$$H = \frac{1{,}4\, a + b}{10}\ ^\circ\text{germ.} \qquad (18)$$

Observaţiune: Determinarea durităţii temporare după metodele Legler-Thiele şi Wartha-Pfeifer descrise mai sus nu sunt aplicabile în cazurile când apa conţine şi bicarbonat de sodiu împreună cu bicarbonaţii de calciu şi de magneziu.

In aceste cazuri se procedează după definiţia durităţii temporare: Se fierbe apa de cercetat timp de 20 minute.

Scanned with OKEN Scanner

Se filtrează duritatea permanentă precipitată prin fierbere.

Se determină în filtrat duritatea rămasă prin oricare din cele 5 metode arătate.

Duritatea astfel găsită este duritatea permanentă.

Duritatea temporară se găsește scăzând duritatea permanentă din duritatea totală.

BIOXIDUL DE CARBON

In apă, bioxidul de carbon se găsește în următoarele forme:

a) In apele naturale:
- Bioxid de carbon liber (dizolvat)
- Bicarbonați de calciu și magneziu
- Bicarbonați alcalini

b) In apele tratate pentru eliminarea durității:
- Bioxid de carbon liber
- Bicarbonați de calciu și magneziu
- Carbonați alcalini
- Bicarbonați alcalini
- Carbonați de magneziu.

După felul de fixare al bioxidului de carbon se distinge:
- Bioxid de carbon liber (dizolvat)
- Bioxid de carbon semifixat (bicarbonați)
- Bioxid de carbon fixat (carbonați).

Bioxidul de carbon liber se împarte în:
- Bioxid de carbon aferent, și
- Bioxid de carbon agresiv.

Din faptul că pentru a nu precipita după reacția:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows \underline{Ca\,CO_3} + CO_2 + H_2O \qquad (19)$$

bicarbonatul de calciu are nevoie ca soluția să conțină o anumită cantitate de bioxid de carbon; se distinge această cantitate din bioxidul de carbon liber cu numele de bioxid de carbon aferent iar restul bioxidului de carbon liber cu numele de bioxid de carbon agresiv pentrucă el este în stare să țină în soluție încă o cantitate de bicarbonat de calciu fapt care face ca apa să aibă o tendință corosivă asupra materiilor calcaroase (de ex. asupra betonului). Dacă cu un mijloc oarecare (de ex. printr'un curent de aer) se elimină bioxidul de carbon dizolvat, sub minimul corespunzător bioxidului de carbon aferent, atunci — după ecuația 19 — o parte din bicarbonatul de calciu precipită până la stabilirea noului echilibru corespunzător cantității actuale de bioxid de carbon liber. Dacă, din contră, cantitatea de bioxid de carbon liber este mai mare decât bioxidul de carbon aferent, corespunzător conținutului de bicarbonat de calciu din apă, atunci apa are proprietatea de a dizolva materiile calcaroase cu care ar veni în contact.

Scanned with OKEN Scanner

Bioxidul de carbon liber

Principiul determinării rezultă din reacția:

$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O \qquad (20)$$

și din influența diferită pe care hidratul de sodiu și bicarbonatul de sodiu o au asupra fenolftaleinei care nu indică alcalinitatea mai mică decât cea corespunzătoare la $P_H = 8$. Din această cauză bicarbonatul nu colorează în roșu fenolftaleina decât pentru concentrații mai mari ca 10 °germ (ceea ce corespunde la 7 cmc HCl 0,1 n în 200 cmc apă) pe când prima picătură de hidrat de sodiu 0,1 n colorează fenolftaleina în roșu.

Determinare (metoda Tillmans și Heublein):

1. Intr'un balon cotit de 220 cmc (cu semn și la 200 cmc) se lasă să curgă în vână continuă de-a-lungul peretelui (mai bine printr'un tub de cauciuc care ajunge până în fundul balonului) 200 cmc apă. Se iau aceste precauțiuni la umplere pentru a evita pierderi de bioxid de carbon.
2. Se adaugă cu o pipetă 1 cmc de fenolftaleină (reactiv 38).
3. Se titrează cu soluție de hidrat de sodiu 0,05 n (reactiv 48) până la apariția nuanței deschise roșii care perzistă 5 minute.
4. Se ia ca la operația 1 o nouă cantitate de apă (200 cmc).
5. Se adaugă 1 cmc fenolftaleină (ca la operația 2).
6. Se adaugă dintr'odată cantitatea de hidrat de sodiu 0,05 n (reactiv 48) determinată la operația 3.
7. Se continuă titrarea până la apariția nuanței roșii. Repetarea operațiilor 1 ÷ 3 are scopul de a evita pierderile de bioxid de carbon care au loc în timpul agitărilor indispensabile la operația 3.

Dacă în timpul titrării se produce o tulbureală, se diluează apa de cercetat la dublu cu apă distilată liberă de bioxid de carbon.

Această apă se prepară fierbând apa distilată obișnuită timp de 20 minute. Se păstrează într'o sticlă Jena bine închisă.

Se recomandă totuși a se determina și în această apă bioxidul de carbon tot prin metoda descrisă mai sus. Acest bioxid de carbon trebue apoi scăzut din cel găsit în apa diluată.

Calculul:

A cmc = apă luată pentru determinare
a cmc = soluție Na OH 0,05 n cu care s'a titrat la operația 7
f = factorul soluției de Na OH 0,05 n.

Fiecare cmc de hidrat de potasiu 0,05 n corespunde după reacția (20) la 44/20 mg CO_2.

Rezultat:

$$\text{Bioxid de carbon liber} = \frac{1000}{A} \cdot \frac{44}{20} \cdot af = \frac{1000}{A} \cdot 2{,}2 \cdot af \text{ mg/litru}$$

Bioxidul de carbon agresiv

Principiul determinării: bioxidul de carbon agresiv în contact cu substanțe calcaroase trece în bicarbonat de calciu:

$$CO_2 + Ca\,CO_3 + H_2O = Ca\,(HCO_3)_2 \qquad (23)$$

Determinare (metoda Heyer):

1. Intr'o sticlă, cu dop șlefuit, de 500 cmc se pun câteva grame de marmură fin pulverizată și bine spălată.
2. Se umple sticla cu apă de analizat.
3. Se agită.
4. Se lasă în repaus 24 ore (la apele dure 3÷4 zile).
5. Se scoate cu pipeta 100 cmc.
6. Se titrează alcalinitatea cu acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5) în prezența metilorange-ului (reactiv 57) ca indicator.
7. Se titrează și alcalinitatea în 100 cmc apă brută în același mod ca la operația 6.

Calculul:

A cmc = apă luată pentru determinare (operația 5)
a cmc = HCl 0,1 n cu care s'a titrat la operația 6
b cmc = idem pentru operația 7
f = factorul soluției de HCl 0,1 n.

Bioxidul de carbon agresiv s'a transformat cu marmoră în bicarbonat de calciu. Deci diferența între alcalinitatea apei înainte și după atacarea marmorei reprezintă bicarbonatul de calciu provenit din bioxidul de carbon agresiv.

Din reacția:

$$2\,HCl + Ca\,(HCO_3)_2 = Ca\,Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad (24)$$

rezultă că 2 cmc HCl 0,1 n corespund la 2 × 4,4 mg CO_2 din care 4,4 mg a provenit din marmoră (reacția 23).

Rezultat:

$$\text{Bioxid de carbon agresiv} = \frac{1000}{A} \cdot \frac{4{,}4}{2}(a - b)\,f \text{ mg/litru}$$

OXIGENUL

Distingem:

a) *Oxigenul de saturare* reprezintă cantitatea maximă de oxigen pe care apa o poate dizolva la o anumită temperatură; această cantitate este arătată în tabela 30, pag. 238.

b) *Oxigenul dizolvat* este cantitatea de oxigen care se găsește efectiv dizolvată în apa care se cercetează.

c) *Deficitul de oxigen* este diferența dintre oxigenul de saturare și oxigenul dizolvat.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea oxigenului dizolvat este indispensabilă pentru controlul apei de alimentare a cazanelor și pentru determinarea impurificării apelor prin scursori organice.

Principiul determinării (metoda Winkler):

Dacă în apa de cercetat se adaugă hidrat de sodiu și clorură manganoasă se formează hidrat manganos:

$$2\ Mn\ Cl_2 + 4\ Na\ OH = \underline{2\ Mn(OH)_2} + 4\ Na\ Cl \qquad (25)$$

care reacționează cu oxigenul dizolvat în apă:

$$2\ Mn(OH)_2 + 1/2\ O_2 + H_2O = \underline{2\ Mn(OH)_3} \qquad (26)$$

formând hidrat manganic, care împreună cu acidul clorhidric și cu iodura de potasiu pune iod în libertate:

$$2\ Mn(OH)_3 + 6\ HCl = 2\ Mn\ Cl_3 + 6\ H_2O \qquad (27)$$

$$2\ Mn\ Cl_3 + 2\ KI = 2\ Mn\ Cl_2 + 2\ KCl + I_2 \qquad (28)$$

Titrând iodul cu tiosulfat de sodiu (în prezența amidonului) se poate calcula oxigenul care îi corespunde din ecuația (26).

Determinarea.

1. Probele pentru determinarea oxigenului dizolvat trebuesc luate în sticluțe de 120÷300 cmc cu dop șlefuit. Sticlele vor fi umplute, cu precauțiunile arătate la pag. 10, până la dop, fără a lăsa nicio bulă de aer.

2. Se adaugă, de preferință imediat după luarea probei, cu câte o pipetă care se afundă până în fundul sticlei: 2 cmc soluție clorură manganoasă (reactiv 35) și 2 cmc hidrat de sodiu cu iodură de potasiu (reactiv 50). La apele cu mult bioxid de carbon se adaugă câte 4 cmc din acești reactivi. Adăugarea se face la fața locului imediat după luarea probei.

3. Se astupă sticla cu dopul șlefuit astfel ca să nu rămână nicio bulă de aer în sticlă.

4. Se agită; conținutul flaconului apare, după cantitatea de oxigen galben sau brun.

5. Se lasă să se depună cel puțin o oră.

6. Se adaugă 5 cmc acid clorhidric conc. (dens = 1,19).

7. Se agită până la dizolvarea precipitatului.

8. Se lasă în repaus 10 minute.

9. Din flacon se ia cu o pipetă într'un Erlenmayer 200 cmc lichid.

10. Se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,01 n (reactiv 80) până aproape de decolorarea soluției.

11. Se adaugă câteva picături de soluție de amidon (reactiv 15). Soluția se colorează în albastru.

12. Se continuă titrarea cu tiosulfat până la decolorare.

Scanned with OKEN Scanner

Când este nevoie de o precizie mai mare se întrebuinţează pentru luarea probei de apă vase speciale formate dintr'un borcan de aprox. 300 cmc astupat cu dop şlefuit prin care intră următoarele tuburi, toate prevăzute cu robinete de sticlă.

a) un tub ajungând până la fundul flaconului pentru introducerea apei.

b) un tub pentru ieşirea apei şi care intră numai până la marginea inferioară a dopului.

c) un tub ajungând până la fundul flaconului şi terminat sus cu o pâlnie prin care se introduce soluţia de clorură manganoasă.

d) un tub identic cu *c* pentru introducerea hidratului de sodiu.

După ce flaconul a fost umplut cu apă (se lasă mai mult timp să iasă apa prin tubul *b*) se introduc prin *c* şi *d* reactivii 35 resp. 50. Restul determinării este identic cu cel arătat mai sus.

Dacă apa este caldă se răceşte trecând-o, înainte de a ajunge în flacon, printr'un refrigerent cu spirală de cupru.

Calcul:

A cmc = volumul flaconului = apă luată pentru determinare (operaţia 1)

$2\,a$ cmc = soluţie de clorură manganoasă şi de hidrat de sodiu adăugaţi şi care au deslocuit din A un volum egal cu $2\,a$ (operaţia 2)

B cmc = luaţi pentru titrare (operaţia 9)

b cmc = tiosulfat de sodiu 0,01 n folosiţi pentru titrare (operaţia 10 şi 12)

f = factorul soluţiei de tiosulfat.

Pentru titrare s'a luat B cmc care trebuesc reduşi cu factorul $A/(A - 2\,a)$ pentru a ţine seamă de apa deslocuită de reactivi în timpul operaţiei 2.

După reacţiile (25) ÷ (28) $2\,I$ corespunde la $1/2\ O_2$ sau 1 cmc de tiosulfat 0,01 n corespunde la 0,08 mg Oxigen.

Rezultat:

$$\text{Oxigen dizolvat} = \frac{1000}{B} \cdot \frac{A}{A - 2\,a} \cdot 0{,}08\ b\,f \text{ mg/litru}$$

$$= \frac{1000}{B} \cdot \frac{A}{A - 2\,a} \cdot 0{,}056\ b\,f \text{ cmc N/litru}\ ^{1})$$

Pentru determinări aproximative factorul $A/(A - 2\,a)$ se poate neglija.

Oxigenul Biochimic Necesar

Acţiunea reducătoare a materiilor organice, având ca efect consumul oxigenului dizolvat şi, prin aceasta, omorîrea vietăţilor din apă, este o caracteristică importantă pentru apele reziduare care

[1]) cmc N = cmc în condiţiile normale: 0°C şi 760 mm Hg.

urmează să fie scurse în râuri, lacuri, etc. Valoarea acestei acțiuni reducătoare se obține prin determinarea Oxigenului Biochimic Necesar = O.B.N. (germ: Biochemische Sauerstoffbedarf = B.S.B., engl: Biochemical Oxygen Demand = B.O.D.).

Principiul determinării. Metoda prin diluare după Spitta.

O.B.N. arată oxigenul (mg/litru) consumat de materiile organice din apa de cercetat după 5 zile (metoda Standard recomandă după 48 ore).

Oxigenul este furnizat prin diluarea apei de cercetat cu apă bine aerată.

Se determină oxigenul după metoda Winkler (pag. 41) în:

a) Apa de diluare imediat.

b) Idem după 5 zile.

c) Amestecul apei de scurgere + apă de diluare, după o oră.

d) Idem după 5 zile.

Din aceste date și din raportul de diluare, se obține valoarea cantității de oxigen consumat de apa reziduară în timp de 5 zile.

Determinarea. 1. Se aerează bine prin trecere dintr'un vas într'altul aprox. 2 litri apă de robinet.

2. In patru sticle egale se ia cu precauțiunile arătate la determinarea oxigenului dizolvat (pag. 41):

a) Apă aerată dela operația 1.

b) Idem.

c) *A* cmc apă de cercetat și se umple apoi complet sticla cu apă aerată.

d) Idem.

Cantitatea *A* de apă reziduară se alege astfel ca materiile organice să aibă la dispoziție — din apa de diluare aerată — aprox. de 5 ori cantitatea de oxigen determinată la reducerea permanganatului (pag. 45). O altă condițiune este ca după 5 zile amestecul de apă reziduară și de diluare să mai conțină încă 4÷6 mg oxigen la litru.

3. Se determină oxigenul dizolvat în apa de diluare (proba *a*) așa cum a fost arătat la pag. 41.

4. După o oră dela amestecare se determină în același mod oxigenul din proba *c*.

5. Celelalte două probe (*b* și *d*) se păstrează 5 zile la întuneric.

6. După 5 zile se determină și în aceste două probe oxigenul rămas.

Calcul:

A cmc = apă reziduară luată în analiză (operația 2)
V cmc = volumul fiecărei sticle
$(V - A)$ cmc = apă de diluare
O_a mg/litru = oxigenul dizolvat determinat imediat în apa de diluare (proba *a*)

O_b mg/litru = idem determinat după 5 zile (proba *b*)
O_c mg/litru = oxigenul dizolvat determinat după o oră în amestecul de apă reziduară și apă de diluare (proba *c*)
O_d mg/litru = idem determinat după 5 zile
O_5 mg/litru = Oxigenul biochimic necesar determinat după 5 zile

$O_c \frac{V}{1000}$ mg = Oxigen în sticla *c* după o oră (la începutul determinării)

$O_d \frac{V}{1000}$ mg = Idem după 5 zile (la sfârșitul determinării)

$(O_a - O_b) \frac{V-A}{1000}$ mg = Oxigen consumat în 5 zile de apa de diluare

$(O_c - O_d) \frac{V}{1000} - (O_a - O_b) \frac{V-A}{1000}$ mg = Oxigen consumat de A cmc apă reziduară.

Rezultat: Oxigenul consumat de 1 litru apă reziduară = Oxigenul Biochimic Necesar:

$$O_5 = \frac{V}{A}(O_c - O_d) - \frac{V-A}{A}(O_a - O_b) \text{ mg/litru}$$

MATERII ORGANICE

Oxidabilitatea. Reducerea permanganatului

Nu există o metodă directă și precisă pentru determinarea materiilor organice din apă. Determinarea pierderii la calcinare (pag. 28) nu dă decât o indicație aproximativă, întrucât pe de o parte materiile organice volatile se pierd parțial chiar până la 110°C iar pe de altă parte unele materii minerale se descompun și se volatilizează la calcinare.

Cea mai utilizată metodă pentru dozarea indirectă a materiilor organice este determinarea puterii reducătoare a apei asupra permanganatului de potasiu.

In soluție acidă permanganatul de potasiu pune în libertate oxigen după reacția:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 2{,}5\,O_2 \quad (29)$$

Oxigenul rezultat oxidează materiile organice din apă sau acidul oxalic:

$$(COOH)_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = 2\,CO_2 + H_2O \quad (30)$$

Determinarea (metoda Kubel).

Se va întrebuința numai vase absolut curate: se recomandă pahare sau vase Erlenmeyer de sticlă Jena care au fost bine spălate și în care s'a fiert o soluție de permanganat de potasiu acidulată cu acid sulfuric. Este bine ca mereu aceleași vase să fie folosite pentru determinarea materiilor organice.

1. Se ia într'un pahar sau vas Erlenmeyer 100 cmc apă de analizat (când apa conține multe materii organice ca de ex. în cazul apelor reziduare se ia numai 10 cmc, 1 cmc sau chiar mai puțin și se diluează la 100 cmc cu apă distilată).

2. Se adaugă 5 cmc acid sulfuric 1 : 3 (reactiv 11),
10 cmc soluție de permanganat de potasiu 0,01 n (reactiv 64).

3. Se încălzește pe sita cu asbest până la fierbere.

4. Din momentul în care începe fierberea se lasă să fiarbă exact 10 minute. Dacă lichidul nu rămâne roșu se mai adaugă încă 10 (20, 30) cmc permanganat de potasiu 0,01 n.

5. Se adaugă cu o pipetă în soluția fierbinte 10 cmc de acid oxalic 0,01 n (reactiv 7). Lichidul care era colorat în roșu devine incolor. Dacă nu se decolorează se adaugă mai mult acid oxalic 0.01 n.

6. Se titrează apoi excesul de acid oxalic cu permanganat de potasiu 0.01 n (reactiv 7) până la roșu foarte deschis.

Determinarea propriu zisă este prin aceasta terminată. La fiecare determinare se verifică factorul soluției de permanganat care variază relativ repede. In acest scop:

7. In soluția titrată după terminarea operației 6 se adaugă cu o pipetă încă 10 cmc de acid oxalic 0,01 n (reactiv 7).

8. Se titrează imediat cu permanganat de potasiu (reactiv 64) până la aceeași nuanță roșie deschisă.

Calcul:

A cmc = apă luată pentru determinare (operația 1)
a cmc = permanganat de potasiu 0,01 n adăugat la operația 2 plus cel din operația 4.
b cmc = acid oxalic adăugat la operația 5
c cmc = permanganat de potasiu 0,01 n cu care s'a titrat la operația 6
d cmc = idem pentru operația 8
f_a = factorul acidului oxalic 0,01 n (reactiv 7)

$f_p = \frac{10 f_a}{d}$ = factorul permanganatului de potasiu 0,01 n (reactiv 63)

0,316 mg = $KMnO_4$ într'un cmc de soluție 0,01 n
0,08 mg = Oxigen pus în libertate după reacția (29) de 1 cmc soluție 0,01 n de permanganat de potasiu.

Materiile organice din apă + $b.f_a$ cmc acid oxalic 0,01 n corespund la $(a + c) f_p$ cmc permanganat 0,01 n.

Scanned with OKEN Scanner

Deci materiile organice:

$$\frac{1000}{A}\left[(a+c)f_p - b\,f_a\right] = \frac{1000}{A}\left[\frac{10\,(a+c)}{d} - b\right]f_a$$

Rezultatul.

Materii organice (reducerea permanganatului):

$$= \frac{1000}{A}\left[\frac{10\,(a+c)}{d} - b\right]f_a \text{ cmc 0,01 n } KMnO_4\text{/litru}$$

$$= 0{,}316\,\frac{1000}{A}\left[\frac{10\,(a+c)}{d} - b\right]f_a \text{ mg } KMnO_4\text{/litru}$$

$$= 0{,}08\,\frac{1000}{A}\left[\frac{10\,(a+c)}{d} - b\right]f_a \text{ mg } O_2\text{/litru}$$

Pentru a da și o indicație aproximativă asupra cantității reale de materii organice, se înmulțește numărul de cmc 0,01 n $KMnO_4$/litru cu factorul 5:

$$\text{Materii organice: } = 5\,\frac{1000}{A}\left[\frac{10\,(a+c)}{d} - b\right].f_a \text{ mg/litru}$$

CLORUL LIBER

Clorul este din ce în ce mai mult întrebuințat pentru sterilizarea apei. Cantitatea de clor care trebue adăugată în apă pentru a avea un efect sigur de sterilizare, se dozează în așa mod încât, după sterilizare, să mai rămână în apă un exces de clor prescris după destinația apei: 0,05÷0,1 g clor/mc pentru apele potabile, 0,1÷0,2 g/mc pentru apele de bae și 0,5 g/mc pentru apele reziduare. Cum însă atât debitul de apă cât și materiile asupra cărora acționează clorul în apă variază mult și relativ repede, este nevoie de supravegherea atentă a clorizării și reglarea cantității de clor care se adaugă pentru ca excesul de clor să corespundă prescripțiilor de mai sus. Cu cât elementele menționate variază mai mult cu atât trebue determinat mai des — în orice caz de câteva ori pe zi — clorul liber.

Determinarea colorimetrică rapidă. 1. Se ia 50 cmc apă de cercetat (se umple până la semn cilindrul dacă se lucrează cu colorimetrul special).

2. Se adaugă 6÷7 picături orto-tolidină (reactiv 58).

3. Se lasă să stea 3 minute ferită de lumină.

4. Se compară nuanța obținută cu cea a fiolelor de comparație umplute cu soluțiuni colorate etalon, conținând în 100 cmc apă distilată cantitățile de sulfat de cupru (reactiv 78) și de bicromat de potasiu (reactiv 23) arătate în tabelă.

TABELA Nr. 5. — SOLUȚIUNI COLORATE PENTRU DETERMINAREA CLORULUI

Clor liber mg/litru	Sulfat de cupru (Reactiv 78) cmc	Bicromat de potasiu (Reactiv 23) cmc
0,05	0,4	5,5
0,10	1,8	10,0
0,20	1,9	20,0
0,50	2,0	45,0

Rezultatul în mg clor/litru = g clor/mc se citește pe fiola a cărei nuanță corespunde apei tratate cu orto-tolidină.

CLORURI

Determinarea clorurilor din apă se face volumetric prin titrare cu azotat de argint:

$$Na\,Cl + Ag\,NO_3 = Na\,NO_3 + \underline{Ag\,Cl} \qquad (31)$$

în prezența cromatului de potasiu ca indicator:

$$K_2\,CrO_4 + 2\,AgNO_3 = 2\,KNO_3 + \underbrace{Ag_2\,CrO_4}_{\text{precip. roșu}} \qquad (32)$$

Acizii, bazele, sărurile de fier, sulfații, cantități mari de materii organice și de săruri de amoniu împiedică determinarea precisă a clorurilor prin această metodă. Indepărtarea acestor substanțe se face astfel:

Apele acide sau alcaline sunt neutralizate cu acid cu carbonat de sodiu resp. acid azotic.

Apele cu săruri de fier se tratează cu oxid de zinc și se filtrează.

Substanțele organice sunt oxidate cu câteva cristale mici de permanganat de potasiu; excesul de permanganat se reduce picând alcool în soluția fierbinte, până la decolorare.

Determinarea volumetrică. 1. Se ia 100 cmc apă (preparată ca mai sus dacă este nevoie) într'un vas Erlenmeyer de 200 cmc.

2. Se adaugă 1 cmc cromat de potasiu 10% (reactiv 36).

3. Se titrează cu azotat de argint — 1 cmc = 1 mg clor — (reactiv 20) până ce culoarea galbenă a lichidului ia o nuanță mai închisă brun-roșcată.

4. Se adaugă un mic cristal de clorură de sodiu care face să reapară prima culoare galbenă ca lămâia.

5. Se păstrează pentru comparație.

6. Se ia din nou 100 cmc apă ca la operația 1 într'un alt vas Erlenmeyer identic cu primul.

7. Se repetă operațiile 2 și 3 titrând până când noua probă se diferențiază puțin de nuanța lichidului dela prima titrare păstrat pentru comparație.

Calculul:

A cmc = apă luată pentru determinare (operația 6)
a cmc = soluție de azotat de argint: 1 cmc = 1 mg clor (reactiv 20)
f = factorul soluției de azotat de argint
b = corecțiunea din tabela 6 corespunzătoare la af cmc soluție de azotat întrebuințată pentru titrare
1,648 = factorul Na Cl/Cl pentru transformarea Cl în NaCl.

TABELA 6. — CORECȚIE LA DETERM. CLORURILOR

Soluție $AgNO_3$ cmc	Corecție cmc
0,2	0,13
0,4	0,14
0,6	0,15
0,8	0,16
1,0	0,16
2,0	0,17
3,0	0,18
4,0	0,18
5,0	0,19
10,0	0,20
15,0	0,21
20,0	0,22

Rezultat:

$$\text{Cloruri } (Cl_2) = \frac{1000}{A}(af + b) \quad \text{mg/litru}$$

$$(NaCl) = 1{,}648\ \frac{1000}{A}(af + b) \quad \text{mg/litru}$$

SULFAȚI

Determinarea sulfaților în apă se face prin precipitare cu clorură de bariu în soluție acidă:

$$Ca\,SO_4 + Ba\,Cl_2 = Ba\,SO_4 + Ca\,Cl_2 \qquad (33)$$

Scanned with OKEN Scanner

Determinare gravimetrică. 1. Se ia 200 cmc de apă (sau mai mult dacă apa are puțini sulfați).

2. Se adaugă 2 picături de metilorange (reactiv 57).

3. Se neutralizează cu acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5) și se mai adaugă apoi încă 2,5 cmc acid clorhidric 0,1 n. Soluția astfel acidulată împiedică depunerea carbonatului de bariu care s'ar forma prin reacțiunea bioxidului de carbon din apă sau din aer asupra clorurii de bariu.

4. Se concentrează lichidul prin fierbere până la 200 cmc.

5. Se adaugă clorură de bariu 10% (reactiv 33). Adăugarea se face în picături astfel încât fierberea lichidului să nu se întrerupă.

Să nu se adauge un exces prea mare de reactiv.

6. Se continuă fierberea încă 10 minute.

7. Se lasă să se depună.

8. Se mai adaugă încă 1 cmc de clorură de bariu 10% pentru a verifica dacă precipitarea a fost completă.

9. Se lasă să se răcească.

10. Se filtrează printr'un filtru Schleicher & Schüll Nr. 589, sau altul echivalent, trecând la început lichidul clar și apoi precipitatul.

11. Se spală precipitatul cu apă fierbinte până când filtratul nu mai dă reacțiunea clorurilor (nu se mai tulbură cu câteva picături de azotat de argint) (reactiv 20).

12. Se calcinează filtrul într'un creuzet de platină, cuarț sau porțelan. Din cauza cărbunelui din hârtia filtrului, la începutul calcinării, o parte din sulfat este redusă în sulfură care însă este apoi oxidată, de oxigenul aerului, iarăși în sulfat. Când precipitatul este complet alb se oprește calcinarea.

13. Se răcește în exicator și se cântărește.

14. Se repetă calcinarea, răcirea și cântărirea până la greutate constantă.

Calcul:

A cmc = apă luată pentru determinare (operația 1)

a mg = $BaSO_4$ cântărit (operația 14)

0,3430 = factorul $SO_3/BaSO_4$ pentru transformarea $BaSO_4$ în SO_3

0,4116 = factorul $SO_4/BaSO_4$ pentru transformarea $BaSO_4$ în SO_4.

Rezultatul:

$$\text{Sulfați: } (SO_3) = 0{,}3430\ a\ \frac{1000}{A} \quad \text{mg/litru}$$

$$(SO_4) = 0{,}4116\ a\ \frac{1000}{A} \quad \text{mg/litru}$$

Scanned with OKEN Scanner

FOSFAȚI

Fosfați se găsesc în apele de cazan epurate cu fosfat trisodic în scopul îndepărtării durității și în apele de canal.

Astfel se prescrie ca apa pentru alimentarea cazanelor să conțină 1÷3 mg P_2O_5/litru iar apa din cazan 10÷30 mg P_2O_5/litru.

Determinarea colorimetrică a fosfaților se face comparând cu colorimetre speciale (de ex. colorimetrul simplu Albert) sau cu soluții de concentrație cunoscută în fosfat, nuanța albastră obținută prin tratarea apei de cercetat cu clorura de sodiu, acid sulfomolibdenic și foiță de staniu (staniol), în modul următor (metoda Albert):

1. Într'o eprubetă (colorimetrul Albert are o eprubetă specială gradată la 10, 5, 2,5 și 1 cmc) se ia după concentrația în fosfați 1÷10 cmc apă de cercetat (prealabil filtrată).
2. Se adaugă 2 picături de fenolftaleină (reactiv 8). Lichidul se colorează în roșu.
3. Se adaugă picătură cu picătură acid clorhidric 0,1 n până la decolorare.
4. Se adaugă un vârf de cuțit de clorură de sodiu (0,2 g).
5. Se completează cu apă distilată până la 10 cmc.
6. Se adaugă 6 picături — nu mai mult — de acid sulfomolibdenic (reactiv 9) și o foiță de staniol (4 × 40 mm) controlată — printr'o probă cu soluție cunoscută de fosfat — să fie într'adevăr de staniu.
7. Se agită 10 minute.
8. Se scoate foița de staniu cu o baghetă de sticlă.
9. Se compară colorația obținută cu colorațiile colorimetrului.

Numai colorațiile corespunzătoare până la 3 mg P_2O_5/litru când se lucrează cu $A = 10$ cm sunt bune.

Dacă nuanța este mai închisă se ia $A = 5$, 2,5 sau 1 cmc și se ține seamă de factorul de diluare după cum rezultă din tabela 7:

TABELA 7. — DETERMINAREA FOSFAȚILOR PRIN METODA ALBERT

A cmc	P_2O_5 mg/litru		
	Nuanțele colorimetrului Albert		
	I	II	III
10,0	1	3	5
5,0	2	6	10
2,5	4	12	20
1,0	10	30	50

Observație. Se recomandă a se face două determinări la diluări diferite.

Scanned with OKEN Scanner

AMONIAC

Amoniacul se determină colorimetric cu reactivul Nessler format dintr'o soluție alcalină de iodură dublă de mercur și potasiu care dă cu urme de amoniac o coloraţie care variază între slab gălbui și roșu-brun:

$$2\,(HgI_4)\,K_2 + 3\,KOH + NH_3 = O\begin{matrix}\diagup Hg \\ \diagdown Hg\end{matrix}\!\!>NH_2 - I + 2\,H_2O + 7\,KI \qquad (34)$$

Reactivul Nessler este foarte alcalin și, mai cu seamă pentru apele cu duritate mare, la adăugarea reactivului se precipită sărurile de calciu și magneziu îngreunând astfel determinarea colorimetrică. Pentru a înlătura acest inconvenient, se adaugă sare Seignette sau — dacă și această precauțiune este insuficientă — se precipită duritatea cu o soluție de leșie (reactiv 56) și se filtrează.

Determinare colorimetrică. Sunt multe aparate colorimetrice care pot servi pentru determinarea amoniacului. Toate se bazează pe comparația culorii obținute prin adăugarea reactivului în apa de cercetat față de culori sau soluțiuni colorate care corespund la un anumit conținut de amoniac.

Un colorimetru convenabil pentru acest scop se compune din două tuburi colorimetrice (cilindri de sticlă având fundul cu fețe paralele): într'unul din cilindri se pune 100 cmc de apă, 2 cmc de sare Seignette (reactiv 70) și 1 cmc de reactiv Nessler (reactiv 66). In cel de-al doilea tub colorimetric se pune A = 100 cmc apă distilată, 2 cmc sare Seignette și 1 cmc reactiv Nessler, iar dintr'o biuretă se adaugă atâta soluție de clorură de amoniu care cuprinde 1 mg NH_3/cmc (3,14 g NH_4Cl/litru) până când nuanța lichidului devine identică cu cea din primul tub colorimetric. Dacă apa este perfect limpede, nuanțele se disting mai bine când se privește în lungul axului și se evită luminarea laterală învelind tuburile cu hârtie neagră.

Notațiuni:

A cmc = apă pentru determinare
a cmc = soluție de clorură de amoniu (1 mg NH_3/cmc) întrebuințată pentru a obține identitate de nuanță
f = factorul soluției de clorură de amoniu.

Rezultat:

$$\text{Amoniac: } (NH_3) = \frac{1000}{A} \cdot a f \quad \text{mg/litru}$$

AZOTIŢI

Metoda colorimetrică cu iodură de potasiu și amidon:

1. Se ia 100 cmc apă (filtrată).
2. Se adaugă 1 cmc soluție de amidon (reactiv 15), 1÷2 cmc acid fosforic de 25% și 0,2 g iodură de potasiu (pro analysi) sau

1÷2 cmc acid fosforic și 1 cmc soluție de iodură de zinc și amidon (reactiv 16).

Dacă apa de analizat cuprinde nitriți, se colorează în albastru.

După timpul în care apare culoarea se poate aprecia cantitatea de azotiți:

Culoarea apare	Apa conține:
imediat	peste 0,50 mg N_2O_3/litru
după 10 sec	» 0,30 »
» 30 »	» 0,20 »
» 1 min	» 0,15 »
» 3 »	» 0,10 »
» 10 »	» 0,05 »

Metoda colorimetrică cu Indol:

1. Se ia 100 cmc apă (filtrată).
2. Se adaugă: 0,5 cmc acid sulfuric diluat 1 : 3 (reactiv 11)
   2 cmc soluție alcoolică de indol (reactiv 52).

Dacă apa conține nitriți se obține după 10 minute următoarele colorațiuni:

Coloraţie	Apa conține
Violet slab	0,03÷0,05 mg N_2O_3 litru
Violet închis	1 »
Violet roșcat	2 »
Roșu	10 »

Observațiuni (pentru ambele metode):

a) Dacă apa are un conținut mai mare de azotiți se diluează de 2 sau 4 ori cu apă distilată (liberă de azotiți) și se înmulțește apoi rezultatul cu factorul de diluare.

b) Pentru a se obișnui cu nuanțele care indică conținutul în azotiți al apei, este bine ca operatorul neexperimentat să execute paralel și determinări asupra soluțiilor cu conținut cunoscut de nitriți. Este recomandabil în acest scop să se prepare o soluție de rezervă care conține 0,182 g $NaNO_2$/litru (1 mg N_2O_3 în 10 cmc soluție). Din această soluție se obține prin diluare concentrațiile voite de N_2O_3 pentru comparație.

Rezultatul:

Azotiți (N_2O_3) = . . . mg/litru

Scanned with OKEN Scanner

AZOTAŢI

Metoda colorimetrică cu Brucină (metoda Noll):

1. Se ia 10 cmc apă (filtrată) într'o capsulă mică de porţelan.
2. Se adaugă: 0,5 cmc soluţie de brucină în cloroform (reactiv 25)
   20 cmc acid sulfuric concentrat şi liber de acid azotic (se încearcă printr'o probă oarbă).

Prin căldura care se desvoltă, cloroformul soluţiei de brucină se evaporează.

3. Se agită câteva secunde.
4. Se adaugă cantitatea de apă distilată necesară ca să umple până la semn tubul colorimetric (100 cmc în total).
5. Se compară culoarea obţinută (galben deschis până la galben portocaliu) cu cea a soluţiilor cu conţinut cunoscut de azotat sau cu culorile colorimetrului după ce acestea au fost verificate tot cu soluţiile cu conţinut cunoscut de azotat.

Aceste soluţiuni se prepară dintr'o soluţie de azotat de sodiu care conţine 1,574 g $NaNO_3$/litru adică 1 mg N_2O_5/cmc diluând cu apa distilată 1, 2, 5, 10, 20, 50 cmc la 1 litru.

Observarea culorii în colorimetru trebue să se facă după un timp determinat (de ex. 4 minute) dela prepararea amestecului (operaţia 2) şi observarea să nu dureze mai mult de 2 minute. După acest timp culoarea se închide virând spre portocaliu.

Acidul sulfuric şi apa de diluare vor fi controlate printr'o probă oarbă dacă sunt libere de azotaţi.

Rezultat:

Azotaţi (N_2O_5) = ... mg/litru

SILICEA

Apele naturale conţin silicea de obicei sub formă de acid silicic H_2SiO_3, silicaţii fiind hidrolizaţi:

$$Na_2SiO_3 + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2SiO_3 \qquad (35)$$

Mult acid silicic se găseşte în formă coloidală.

Determinare gravimetrică. 1. Se evaporează într'o capsulă de porţelan 500÷1000 cmc (porţiuni succesive de 50÷100 cmc) în care s'a adăugat 5 cmc de acid clorhidric conc. Evaporarea se face pe baia de apă sau pe flacără mică, pentru a evita pierderi prin stropire, până la sicitate.

2. Se adaugă 10 cmc acid clorhidric conc. prelingând acidul pe toată suprafaţa capsulei.

3. După uscare se repetă încă odată operaţia 2 şi se evaporează din nou până la uscare completă.

Scanned with OKEN Scanner

4. *Numai după uscare completă* se introduce capsula în etuvă unde se ţine timp de 4 ore la 110° C. Aceste operaţii au scopul de a transforma silicea coloidală în silice insolubilă.

5. Se adaugă din nou 10 cmc acid clorhidric conc. şi 50 cmc apă distilată.

6. Se trece totul într'un pahar de sticlă de Jena.

7. Se încălzeşte pe pânză de sârmă până la fierbere.

8. Se lasă în repaus: silicea se depune sub formă de fulgi fini.

9. Se filtrează printr'un filtru cantitativ. Filtratul se păstrează pentru determinarea fierului, aluminiului, calciului şi magneziului.

10. Se spală cu apă fierbinte.

11. Filtrul se usucă, se calcinează în creuzet de porţelan sau platină, se răceşte în exicator şi se cântăreşte ca SiO_2.

12. Se repetă calcinarea, răcirea şi cântărirea până la greutate constantă.

Notaţiuni:

A cmc = apă luată pentru determinare (operaţia 1)
a mg = SiO_2 cântărită (operaţia 12).

Rezultatul:

$$\text{Silicea } (SiO_2) = \frac{1000}{A}\, a \quad \text{mg/litru}$$

FERUL ŞI ALUMINIUL

Ferul se găseşte în apa proaspătă aproape numai ca sare feroasă sub formă de bicarbonat care cu timpul se precipită aproape complet ca hidrat feric sub influenţa oxigenului din aer:

$$2\,Fe(HCO_3)_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 4\,CO_2 \qquad (36)$$

Aluminiul este adus în apă de mineralele în descompunere sau prin adausuri pentru limpezirea apei. Cantităţi mai importante de aluminiu se găsesc numai în apele care au reacţiunea acidă faţă de fenolftaleină şi alcalină faţă de metilorange ($4{,}5 < P_H < 8{,}0$).

Determinare gravimetrică

De obiceiu se determină fierul şi aluminiu împreună ca oxizi ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$).

1. In filtratul dela determinarea silicei, se adaugă câteva picături de acid azotic care transformă (oxidează) sărurile fieroase în ferice.

2. Se fierbe câteva minute.

Scanned with OKEN Scanner

3. Se adaugă 5 cmc de clorură de amoniu (reactiv 29) și amoniac până miroase puternic a amoniac.

4. Se filtrează imediat (sau, dacă precipitatul nu apare imediat, după o oră).

5. Se spală cu apă caldă care conține puțin amoniac (ca să nu aibă reacțiune acidă care ar dizolva precipitatul). In timpul spălării, precipitatul trebue să fie mereu acoperit cu lichid. Filtratul se păstrează pentru determinarea calciului și magneziului.

6. Filtrul se usucă într'un creuzet constant de porțelan, se calcinează și după răcire se cântărește ca $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.

7. Se repetă calcinarea, răcirea în exicator și cântărirea până la greutate constantă.

Notațiuni:

A cmc = apă luată pentru determinare (operația 1 dela determinarea silicei pag. 54).

a mg = $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ cântărit (operația 7).

Rezultatul:

$$Fe_2O_3 + Al_2O_3 = \frac{1000}{A}\, a \quad \text{mg/litru}$$

Determinarea colorimetrică a fierului

1. Se ia 200 ÷ 500 cmc apă de analizat.

2. Se adaugă 3 cmc acid clorhidric conc. și 0,5 cmc apă oxigenată 3%.

3. Se fierbe până mai rămâne 100 cmc.

4. Se adaugă în soluția fierbinte câteva picături de fenolftaleină și amoniac până la coloratie roșie.

5. Se filtrează.

6. Se spală precipitatul cu apă fierbinte.

7. Se dizolvă precipitatul în acid clorhidric diluat prinzând soluția într'un tub colorimetric.

8. Se spală filtrul cu apă caldă prinzând și lichidul de spălare în același tub colorimetric.

9. Se adaugă 1 cmc rodanură de potasiu 40% (reactiv 67). Lichidul se colorează în roșu după cantitatea de fier.

10. Se aduce volumul lichidului până la semnul tubului colorimetric adăugând apă distilată.

11. Intr'un tub colorimetric de aceleași dimensiuni, plin până aproape de semn cu apă distilată se adaugă 1 cmc rodanură de potasiu (reactiv 67) și se pică dintr'o microbiuretă atâta soluție etalon conținând 0,1 mg Fe/cmc (reactiv 72) până la identitatea de nuanțe a lichidelor din cele două tuburi colorimetrice. Este recomandabil ca identitatea de nuanță să se constate privind tuburile axial, sau cu ajutorul unui colorimetru.

Scanned with OKEN Scanner

Notațiuni:

A cmc = apă luată pentru determinare (operația 1)
a cmc = soluție de fier etalon întrebuințată (operația 11).

Rezultat:

$$Fe = \frac{1000}{A} \cdot \frac{a}{10} = 100 \frac{a}{A} \quad mg/litru$$

$$Fe_2 O_3 = 1{,}430 \cdot Fe = 143 \frac{a}{A} \quad mg/litru$$

Observație. 1. Materiile organice împiedică determinarea colorimetrică a fierului când sunt în cantitate mare. In astfel de cazuri ele vor fi îndepărtate evaporând apa la sicitate și tratând reziduul cu 2 cmc acid sulfuric conc. Se încălzește cu flacără mică până la încetarea vaporilor albi. Se redizolvă rezidiul în acid clorhidric.

2. Este bine ca determinarea fierului să se facă atât în apa nefiltrată (se agită sticla în care este proba, pentru omogenizare) cât și în apa filtrată pentrucă, după cum am arătat, fierul din apă sub influența aerului se poate depune ca hidrat feric.

CALCIUL

a) *Determinare gravimetrică ca oxid de calciu*

1. Filtratul de la determinarea fierului și aluminiului (operația 5 pag. 56) este încălzit până la fierbere.

2. Se precipită calciul adăogând picătură cu picătură aprox. 20 cmc soluție de oxalat de amoniu 4 % (reactiv 58). Adăugarea se face în așa mod încât lichidul să nu înceteze din fiert:

$$Ca Cl_2 + (NH_4 COO)_2 = \underline{Ca (COO)_2} + 2 NH_4 Cl \qquad (37)$$

3. Se continuă fierberea încă câteva minute.

4. Se lasă în repaus să se depună.

5. Se verifică dacă precipitarea este completă adăugând o picătură de oxalat de amoniu.

6. Se lasă să se depună timp de trei ore la temperatură potrivită (30÷40° C).

7. Se filtrează printr'un filtru cantitativ; când precipitarea s'a făcut în modul indicat, filtratul trece dela început limpede. Filtratul se păstrează pentru determinarea magneziului.

8. Se spală cu apă care conține puțin oxalat de amoniu.

9. Filtrul cu precipitatul se usucă în creuzet de porțelan sau platină și se calcinează întâi la flacăre și apoi la suflător sau, mai bine, într'un cuptor electric. La sfârșitul calcinării temperatura trebue

să fie de 900÷950 °C. Oxalatul de calciu se transformă prin calcinare în carbonat și apoi în oxid de calciu:

$$Ca(COO)_2 = Ca\,CO_3 + CO = Ca\,O + CO_2 + CO \qquad (38)$$

Numai când rezidiul a devenit complet alb se oprește calcinarea.

10. După răcire se cântărește cât mai repede pentrucă oxidul de calciu este foarte higroscopic.

11. Se repetă calcinarea, răcirea și cântărirea până la greutate constantă. Pentru rapiditate, la cântărire se va așeza pe balanță întâi greutățile și apoi creuzetul cu oxidul de calciu.

12. Dacă apa conține mult magneziu, precipitatul de oxalat de calciu conține și ceva magneziu. Pentru a avea o determinare exactă, se dizolvă precipitatul de oxalat de calciu din filtru în acid clorhidric.

13. Se adaugă amoniac până la reacțiune alcalină.

14. Se precipită din nou ca la operația 2.

15. Se continuă cu operațiile 3 ÷ 11.

In acest mod precipitatul și oxidul de calciu cântărit este liber de magneziu.

Notațiuni:

A cmc = apă luată pentru determinare (operația 1 dela determinarea silicei, pag. 54)

a mg = CaO cântărit (operația 11).

Rezultatul:

$$\text{Calciu (CaO)} = \frac{1000}{A}\,a \quad \text{mg/litru}$$

b) *Determinarea volumetrică*

1. Intr'un pahar se ia 200 cmc apă de analizat.

2. Se neutralizează cu acid clorhidric până la punctul de virare al metilorange-ului.

3. Se încălzește până la aprox. 60 °C.

4. Se adaugă 2 cmc de oxalat de potasiu 20% (reactiv 60).

5. Se fierbe câteva minute.

6. Se lasă să se depună.

7. Se încearcă cu câteva picături de oxalat de potasiu 20% dacă precipitarea este completă.

8. Se filtrează.

9. Spălarea se face cu apă caldă până când apa de spălare nu mai conține cloruri. Se încearcă luând într'o eprubetă 2 ÷ 3 cmc apă de spălare, în care se adaugă câteva picături de acid azotic și câteva picături de azotat de argint 5%.

10. Se aduce filtrul cu precipitat în vasul în care s'a făcut precipitarea.

Scanned with OKEN Scanner

11. Se adaugă 100 cmc apă fierbinte și 10 cmc acid sulfuric 1 : 3 (reactiv 11) care dizolvă precipitatul.

12. Se titrează cu permanganat de potasiu 0,1 n (reactiv 63) până la coloraţia roşu deschis. Primele picături de permanganat se decolorează mai greu; după ce reacţia de oxidare a început, decolorarea merge mai repede.

13. Se face o încercare oarbă repetând operaţiile 1÷12 în 200 cmc apă distilată pentru a constata dacă filtrul consumă permanganat de potasiu.

14. Este bine ca factorul permanganatului de potasiu să fie verificat la fiecare determinare. In acest scop se adaugă în lichidul titrat dela operaţia 12 resp. 13, cu o pipetă 10 cmc acid oxalic 0,1 n (reactivul 6).

15. Se titrează cu permanganat de potasiu 0,1 n.

Calcul:

A cmc = apă luată pentru determinare (operaţia 1)
a cmc = permanganat de potasiu 0,1 n întrebuinţat pentru titrare (operaţia 12)
b cmc = idem întrebuinţat pentru proba oarbă (operaţia 13)
c cmc = idem întrebuinţat pentru stabilirea factorului (operaţia 15)
f_a = factorul acidului oxalic 0,1 n (reactivul 6).
f_p = factorul permanganatului de potasiu 0,1 n. (reactivul 63).

Precipitarea sărurilor de calciu se face după reacţia:

$$Ca\,SO_4 + (KCOO)_2 = \underline{Ca\,(COO)_2} + K_2\,SO_4 \qquad (39)$$

iar titrarea după reacţia:

$$5\,Ca\,(COO)_2 + 8\,H_2SO_4 + 2\,KMnO_4 = \qquad (40)$$
$$2\,MnSO_4 + K_2\,SO_4 + 5\,Ca\,SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Fiecare mmol de calciu consumă 2/5 mmol de permanganat de potasiu sau (a se vedea și la pag. 225) 20 cmc permanganat de potasiu 0,1 n.

Factorul soluţiei de permanganat f_p, dedus din operaţiile 14 și 15, este: $f_p = \frac{10}{c} f_a$

Lucrând cu A cmc apă și titrând cu $(a - b)$ cmc permanganat de potasiu 0,1 n cu factorul f_p obţinem:

$$Ca\,O = \frac{a}{20} \cdot \frac{1000}{A} \cdot f_p = 50\,\frac{a}{A} \cdot \frac{10}{c} \cdot f_a \text{ mmol/litru}$$

$$= 56 \times 50\,\frac{a}{A} \cdot \frac{10}{c} \cdot f_p \text{ mg/litru}$$

Rezultat:

$$\text{Calciu } (Ca\,O) = 2800\,\frac{a}{A} \cdot \frac{10}{c} \cdot f_a \text{ mg/litru}$$

Scanned with OKEN Scanner

MAGNEZIUL

a) *Determinare gravimetrică*

1. Se concentrează filtratul și apa de spălare dela determinarea calciului (operația 7 și 8 pag. 57) prin fierbere, până ajunge la 150÷200 cmc.

2. Se adaugă 5 cmc de clorură de amoniu (reactiv 29); 20 cmc fosfat de amoniu (reactiv 39); câteva picături de fenolftaleină (reactiv 38).

3. Se încălzește lichidul până la fierbere.

5. Se adaugă amoniac 10% (reactiv 17) până apare culoarea roșie a fenolftaleinei și apoi încă 1/5 din volumul soluției în care se determină magneziul. Adăugarea se face picătură cu picătură.

6. Se agită puternic cu o baghetă de sticlă.

7. Se lasă să se depună la rece timp de cel puțin 14 ore:

$$Mg\,Cl_2 + (NH_4)_3\,PO_4 = \underline{Mg\,(NH_4)\,PO_4} + 2\,NH_4\,Cl \qquad (41)$$

Fosfatul de magneziu și amoniu care se formează este insolubil la rece în soluție amoniacală și se prezintă în cristale lungi.

8. Se filtrează printr'un filtru cantitativ.

9. Se spală cu apă rece care conține 2,5% amoniac.

10. Se usucă.

11. Se calcinează în creuzet de porțelan la început pe flacără și apoi la suflător. Prin calcinare fosfatul de magneziu și amoniu trece în pirofosfat de magneziu:

$$2\,Mg\,(NH_4)\,PO_4 = Mg_2\,P_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O \qquad (42)$$

12. După răcire se cântărește ca pirofosfat ($Mg_2\,P_2O_7$).

13. Se repetă calcinarea, răcirea și cântărirea până la greutate constantă.

Calcul:

A cmc = apă luată pentru determinare (operația 1 dela determinarea silicei, pag. 54)
a mg = pirofosfat de magneziu cântărit (operația 13)
0,3620 = factorul $2\,MgO/Mg_2\,P_2O_7$.

Rezultat:

$$\text{Magneziu } (MgO) = 0{,}3620\,\frac{1000}{A}\,a \quad \text{mg/litru}$$

b) *Determinarea magneziului prin calcul*

Cunoscând duritatea totală H a apei de cercetat și conținutul în calciu b putem calcula cu ajutorul formulei (18) dela pag. 38 conținutul în magneziu:

$$MgO = a = \frac{10\,H - b}{1{,}4}\ \text{mg/litru}$$

Scanned with OKEN Scanner

MANGANUL

Determinarea manganului se bazează pe oxidarea sărurilor incolore de mangan în permanganat, după reacţia:

$$2\ MnO + 5/2\ O_2 = Mn_2\ O_7 \qquad (43)$$

Determinare colorimetrică. (metoda Olszewski): 1. Se ia într'o eprubetă 20 cmc apă de cercetat.

2. Se adaugă: 1 cmc acid azotic concentrat; atât azotat de argint (reactiv 20) cât trebue pentru precipitarea clorurilor (a se vedea pag. 48) plus o picătură exces.

3. Se încălzeşte eprubeta în apă care fierbe.

4. Se adaugă un vârf de cuţit persulfat de amoniu.

5. Se continuă încălzirea pentru a completa 20 minute de încălzire. Coloraţia roşie indică prezenţa manganului.

6. Se răceşte repede.

7. Intr'un pahar cu apă distilată se adaugă acid azotic (aprox. 1 cmc la 100 cmc apă). Se încălzeşte la fierbere, se răceşte. Din această apă se ia 20 cmc într'o eprubetă identică cu cea dela operaţiile 1÷6. Operaţia 7 se execută în timpul operaţiei 5.

8. Se adaugă cu ajutorul unei microbiurete (gradată în 1/100 cmc) în eprubeta cu apă distilată atât permanganat de potasiu 0.01 n (reactiv 64) până la egalitate de nuanţă.

Calcul:

A cmc = apă luată pentru determinare (operaţia 1)
a cmc = permanganat de potasiu 0,01 n adăugat (operaţia 8).
1 cmc permanganat de potasiu 0,01 n conţine (a se vedea şi pag. 225):

$$\frac{2\ Mn}{10 \times 100} = \frac{2 \times 55}{1000} = 0{,}110\ mg\ Mn$$

Rezultat:

$$Mangan\ (Mn) = 0{,}110\ \frac{1000}{A}\ a = 110\ \frac{a}{A}\ mg/litru$$

Observaţie. Dacă apa conţine mai mult decât 0,5 mg Mn/litru se ia $A = 10$ cmc şi se diluează cu apă distilată.

ANALIZA BACTEREOLOGICĂ

Cele mai importante condiţiuni higienice pentru apa potabilă şi apa de bae sunt cele bacteriologice. Determinarea lor cere o tehnică specială în care chimistul nu poate înlocui pe bactereolog. Totuşi pentru ca şi chimiştii să poată executa unele cercetări de laborator asupra sterilizării, efectul filtrelor, etc. descriem determinările bactereologice mai importante.

Scanned with OKEN Scanner

Analiza chimică dă indicațiuni utile asupra eventualelor murdăriri organice, însă analiza bacteriologică arată mai sigur gradul de infectare al apei. Chiar dacă absența baccilului Coli nu este suficientă pentru a judeca dacă o apă este potabilă și dacă implică absența germenilor infecțioși, totuși această determinare este un indicator sigur că apa nu a fost infectată de murdării animale.

Vom descrie ca mai importante numai două determinări bactereologice:

Determinarea numărului total de germeni și
Determinarea baccilului Coli.

Aparate necesare:

Autoclavă de sterilizat în vapori: servește pentru sterilizarea în special a lichidelor la 105÷120°C cu vapori sub presiune. Este un cilindru înalt având aproape de mijloc un al doilea fund găurit. Apa fierbe în partea inferioară a vasului iar vaporii desvoltați sterilizează obiectele așezate pe fundul găurit. Un capac strâns ermetic cu șuruburi permite menținerea presiunii corespunzătoare temperaturii necesară sterilizării.

Etuvă de sterilizare în care se poate steriliza uscat la 150 °C obiecte metalice sau de sticlă.

Etuvă-termostat în care culturile pot fi ținute câteva zile la temperatura constantă: de obiceiu 22° ÷ 37 °C.

Cutii Petri sunt cilindri de sticlă având fundul plan cu diametrul de 10 ÷ 15 cm iar înălțimea de numai 1,5 ÷ 2 cm, acoperite cu capac de aceeași formă.

Tuburi de fermentare (fig. 9) sunt tuburi de sticlă închise la un cap și îndoite în unghi ascuțit. In ramura închisă se adună gazul desvoltat prin fermentare.

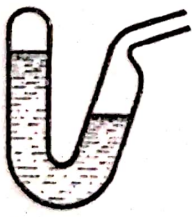


Fig. 9.

Eprubete de diferite mărimi.

Aparat pentru evaporat conținutul cutiilor Petri; este format dintr'o cutie metalică în care se pot introduce două cutii Petri; deasupra acestor cutii un ventilator electric suflă aer cald. de aprox. 40° C

Baloane, pipete, pahare, etc.

Sterilizarea. Dintre manipulațiile bactereologice sterilizarea este cea de care depinde în mai mare măsură siguranța rezultatelor. Toate aparatele și lichidele întrebuințate trebuesc să fie perfect sterilizate înainte de a veni în contact cu apa care se analizează.

Sterilizarea vaselor de sticlă (sticle, baloane, pipete, eprubete, etc.) se face ținându-le — astupate cu dopuri de vată și cu hârtie — timp de o oră în etuvă la 150°C.

Sterilizarea lichidelor sau altor materiale care s'ar descompune sau s'ar evapora la temperatura de 150° C a etuvei, se va face în

autoclava de sterilizare în vapori sub presiune unde se vor ține cel puțin 1/2 oră. Și aici vasele vor fi astupate cu dopuri de vată și apoi cu hârtie.

NUMĂRUL DE GERMENI

Numărul (total) de germeni din apă se determină prin culturi pe plăci de gelatină sau de agar.

Metoda culturilor pe plăci este bazată pe ipoteza că fiecare germen formează, după un anumit timp, o colonie care astfel îl pune — macroscopic — în evidență.

Determinarea 1. Se topește în apă caldă (la 45°C) conținutul a două tuburi sterilizate cu câte 15 cmc gelatină nutritivă (reactiv 40).

2. Se sterilizează în etuvă la 150°C: o pipetă de 1 cmc (astupată la ambele capete cu vată și cu hârtie), două eprubete (cu dopuri de vată acoperite cu hârtie) și două cutii Petri.

3. Se deschide cu precauțiune sticla în care este proba de apă (presupunem că la luarea probei s'au respectat precauțiunile arătate la pag. 10), se flambează gâtul sticlei cu un bec Bunsen și se aruncă, vărsând încet, o cantitate de apă.

4. Se scoate dopul de vată din partea inferioară a pipetei sterilizate, se flambează, se introduce în sticla cu proba de apă, se suge prin partea superioară a pipetei (prin dopul de vată) câte 1 cmc de apă care se pune în cele două eprubete sterilizate (când se scoate dopul de vată se flambează) care sunt imediat acoperite cu dopurile de vată și flambate din nou.

5. Se ia o eprubetă cu gelatină nutritivă topită, se șterge de apă cu o cârpă curată; în cealaltă mână se ia una din eprubetele în care — la operația 4 — am pus un cmc din proba de apă, se destupă ambele eprubete, se flambează și se toarnă conținutul eprubetei cu gelatină nutritivă în eprubeta cu apă evitând formarea bulelor de aer.

6. Se agită cu grije eprubeta și se toarnă conținutul ei într'o cutie Petri sterilizată al cărei capac îl deschidem numai atât ca să permită turnarea.

7. Pentru ca gelatina să se repartizeze uniform pe fundul cutiei se înclină cutia spre părțile neacoperite și apoi se așează pe o placă orizontală (în timpul verii mai bine pe o cutie de tablă plină cu apă rece sau ghiață) pentru ca gelatina să se întărească.

8. Cu cealaltă eprubetă cu apă se procedează în același mod (operațiile 5 ÷ 7).

9. Formarea coloniilor se face ținând cutiile Petri (acoperite cu capacele lor) la temperatura camerii (20 ÷ 22°C) sau mai bine într'un termostat special la 22°C timp de 2 ÷ 3 zile. Dacă în acest timp nu se observă formare de colonii se prelungește germinarea până la 14 zile.

Scanned with OKEN Scanner

10. După acest timp se numără coloniile cu ajutorul lupei. Dacă se presupune că numărul de germeni este prea mare se fac diluări cu apă sterilizată.

Notațiuni:

A cmc = apă pentru determinare (operația 4)
n = numărul de germeni găsit la operația 10.

Rezultat:

Numărul de germeni $= \frac{n}{A}$ germeni/cmc (se indică și timpul dela însămânțare până la numărare).

TITRUL COLI

Se înțelege prin titrul Coli reacțiunea pozitivă sau negativă adică prezența sau absența baccilului Coli într'o anumită cantitate de apă.

Determinare. 1. Se sterilizează în etuvă la 150°C: eprubete de diferite mărimi (200, 100, 50... cmc) astupate cu dopuri de vată acoperite cu hârtie; eprubete mici făcute din tuburi de sticlă cu diam. de aprox. 10 mm astupate la un capăt; ele vor fi de asemenea astupate cu dopuri de vată acoperite cu hârtie; câteva rondele de hârtie care pot astupa eprubetele mici; pipete de diferite mărimi (astupate la ambele capete cu dopuri de vată și hârtie).

In locul eprubetelor se pot întrebuința mai bine tuburile de fermentare din fig. 9.

2. Se sterilizează în etuvă sticlele cu mediul nutritiv (reactiv 55).

3. Se scoate dopul de vată al eprubetei sau al tubului de fermentare, se flambează deschiderea. Presupunând că eprubeta are un volum de 200 cmc (sau un tub de fermentație de 100 cmc), se toarnă 10 cmc amestec alimentar (reactiv 55) sterilizat și 100 cmc apă de încercat (luată cu o pipetă sterilizată) în modul arătat la operația 5 dela determinarea numărului de germeni (pag. 63).

4. Dacă se lucrează cu un tub de fermentare, se astupă după flambarea deschiderii cu dopul de vată și se înclină așa încât să iasă tot aerul din ramura închisă a tubului.

Dacă se lucrează cu eprubete, se umple complet o eprubetă mică cu lichid din eprubeta mare se acoperă cu o rondelă de hârtie sterilizată și se afundă cu gura în jos în eprubeta mare îngrijind să nu pătrundă bule de aer în eprubeta cea mică. Se astupă apoi eprubeta mare cu dopul de vată și se flambează partea ei superioară.

5. Probele se țin apoi în termostat la 37° C timp de 24 ÷ 48 ore.

Rezultatul pozitiv se constată după: aciditatea lichidului (se colorează în roșu); tulburarea lichidului; desvoltare de gaz (care se adună în partea închisă a tubului de fermentație resp. în eprubeta interioară).

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatul se dă ca pozitiv sau negativ în X cmc de apă încercată. Este bine să se facă încercări cu cantităţi diferite de apă: în acest caz cantitatea cea mai mică de apă (A) folosită şi care a dat încă rezultat pozitiv se ia în consideraţie.

De ex.: pozitiv în 20 cmc apă.

Presupunând că în această cantitate de apă a fost numai un singur baccil Coli — pentrucă în cantităţi mai mici de apă rezultatul a fost negativ — se poate da rezultatul aproximativ şi sub forma:

$$\text{Baccili Coli} = \frac{1000}{A} \text{/litru}$$

NUMĂRUL COLI

Culturi pe plăci de Endo-Agar

Se înţelege prin numărul Coli, numărul de baccili Coli dintr'un litru de apă. Determinarea se face prin culturi pe plăci de Agar nutritiv special.

Determinarea: 1. Se sterilizează: în etuvă la 150°C: 2 cutii Petri; o pipetă de 5 cmc (cu dop de vată); în autoclavă: 2 eprubete cu mediu alimentar (reactiv 13).

2. Se destupă eprubeta cu mediu alimentar, se flambează şi se toarnă conţinutul ei într'o cutie Petri deschizând capacul numai atât ca să permită turnarea şi a evita căderea germenilor din aer.

3. Pe stratul de agar din cutia Petri se toarnă cu pipeta sterilizată 5 cmc apă de cercetat.

4. Se evaporează apa din cutie în aparatul de evaporat cu aer cald luând toate precauţiunile ca să nu cadă germeni din aer.

5. Se ţine în termostat la 37°C timp de 24 ÷ 48 ore. Coloniile de baccili Coli apar ca cercuri roşii închis mărginite de o zonă mai deschisă:

6. Se numără aceste colonii.

7. Când apa este prea tare infectată se fac diluări cu apă sterilizată.

Calcul: se presupune că fiecare colonie provine dintr'un baccil Coli.

A cmc = apă luată pentru determinare (operaţia 3)
n = baccili Coli număraţi (operaţia 6).

Rezultat:

$$\text{Baccili Coli: } \frac{1000}{A} n \text{/litru}$$

BULETIN DE ANALIZĂ

pentru proba de apă . . . . . .
Data luării probei . . . . . .
Data primirii probei . . . . . .
Proveniența . . . . . .
Scopul analizei . . . . . .
Observațiuni relative la condițiunile locale . . . . . .
. . . . . .

Determinări	Unități	
*Temperatura aerului	°C	
*Temperatura apei	°C	
*Culoare	—	
*Miros	—	
*Gust	—	
*Aspect (tulburitate)	—	
*Conductibilitate electrică	$ohm^{-1} . cm^{-1}$	
Materii în suspensie.	mg/litru	
Rezidiul fix	mg/litru	
Densitate	°Bé	
Clor liber	mg/litru	
Concentrația ionilor de hidrogen, P_H	—	
Alcalinitate față de:		
Fenolftaleină	cmc o,1 n/litru	
Metilorange	cmc o,1 n/litru	
Aciditate față de:		
Fenolftaleină	cmc o,1 n/litru	
Metilorange	cmc o,1 n/litru	
Indicele de sodiu	—	
Duritatea temporară	°germ	
» permanentă	°germ	
» totală	°germ	
Bioxid de carbon liber . . . .(CO_2)	mg/litru	
Bioxid de carbon agresiv . .(CO_2)	mg/litru	

*) La fața locului.

Scanned with OKEN Scanner

Determinări	Unităţi	
Oxigen dizolvat. . . . . (O_2)	mg/litru	
Hidrogen sulfurat . . . . . (H_2S)	mg/litru	
Cloruri. . . . . (Cl_2)	mg/litru	
Sulfaţi . . . . . (SO_3)	mg/litru	
Fosfaţi . . . . . (P_2O_5)	mg/litru	
Amoniac . . . . . (NH_3)	mg/litru	
Azot aluminoid . . . . . (N_2)	mg/litru	
Azotiţi . . . . . (N_2O_3)	mg/litru	
Azotaţi . . . . . (N_2O_5)	mg/litru	
Materii organice (reducerea permanganatului). . . . ($KMnO_4$)	mg/litru	
(O_2)	mg/litru	
Siliciu . . . . . (SiO_2)	mg/litru	
Fier . . . . . (Fe_2O_3)	mg/litru	
Aluminiu . . . . . (Al_2O_3)	mg/litru	
Mangan . . . . . (Mn)	mg/litru	
Calciu . . . . . (CaO)	mg/litru	
Mangeziu . . . . . (MgO)	mg/litru	
Fenoli	mg/litru	
Grăsimi	mg/litru	
Oxigen biologic necesar	mg/litru	
Numărul germenilor.	n/cmc	
Baccilul Coli	n/litru	

Concluziuni:

INTERPRETAREA REZULTATELOR ANALITICE

Deşi interpretarea cea mai comodă a rezultatelor analitice ar fi comparaţia lor cu prescripţiunile oficiale sau cu cifrele limită recomandate de higienişti resp. de tehnicieni, o apreciere raţională asupra unei ape trebue făcută numai prin confruntarea acestor date cu condiţiunile locale şi discutarea cauzelor care dau naştere abaterilor dela limitele prescrise.

Ape potabile. Dăm mai jos după Klut câteva limite admise pentru apa potabilă care însă, pentru o expertiză raţională, vor fi ţinute în seamă numai în sensul consideraţiunilor amintite mai sus.

Temperatura apei		8 ÷ 10° C
Rezidiul fix		sub 500 mg/litru
Azotaţi	N_2O_5	sub 30 mg/litru
Azotiţi	N_2O_3	absent
Amoniac	NH_3	urme
Cloruri	Cl_2	sub 30 mg/litru
Sulfaţi	SO_3	sub 60 mg/litru
Materii organice (reducerea permanganatului)	$KMnO_4$	sub 12 mg/litru
Duritatea totală		sub 18 °germ
Fosfaţi	P_2O_5	urme

Cifrele limită de mai sus au scopul principal de a descoperi pe cale chimică dacă apa cercetată a fost sau nu infectată cu murdării organice.

Discutăm mai jos câţiva dintre aceşti indicatori.

Azotul şi compuşii săi. Amoniacul şi nitriţii pot proveni fie din descompunerea materiilor organice azotoase de ex. ureea:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3 \qquad (44)$$

fie prin reducerea nitraţilor (în special când apa conţine fier şi mangan).

Compuşii albuminoizi (proteizi) ai amoniacului indică şi mai bine impurităţile organice.

Azotaţii, în absenţa materiilor organice, a azotiţilor şi amoniacului, arată o descompunere completă a materiilor organice. Apa, deşi de fapt potabilă, este însă suspectă întrucât în perioadele cu debit mare (ploi abundente, topirea zăpezilor) impurităţile organice care în mod normal sunt descompuse, nu mai au timp pentru desăvârşirea acestui fenomen.

Fosfaţii, hidrogenul sulfurat, clorurile pot proveni din infectări animale fără însă să fie indicatori precişi.

Materiile organice determinate prin capacitatea reductoare a apei asupra permanganatului de potasiu sunt de primă importanţă pentru controlul unei ape potabile. Sunt însă cazuri (conducte sau rezervoare de lemn, pături de frunze, conţinut mare de fier) când deşi apa are capacitate relativ mare de reducere, ea poate fi totuşi potabilă.

Scanned with OKEN Scanner

Numărul germenilor; se prescrie următoarele limite:

pentru apa filtrată prin filtre lente . . . sub 100 germeni/cmc
pentru apa sterilizată cu clor. . . . . sub 10 germeni/cmc

Baccilul Coli (după Ohlmüller și Spitta):

In uzinele mari de apă: se cere absența bacc. Coli în 50 cmc apă se cercetează în cantități de apă dela 100 cmc în jos.

In uzinele mici de apă: se pot găsi accidental bacc. Coli în 50 cmc apă; se cercetează în cantități de apă dela 50 cmc în jos.

In apele sterilizate cu clor: se cere absența bacc. Coli în 100 cmc apă; se cercetează în cantități de apă dela 200 cmc în jos.

Se va vedea și prescripțiunile regulamentului pentru apa potabilă (pag. 69).

Ape industriale. După întrebuințările lor, apele industriale trebuesc să răspundă la foarte variate cerințe:

Reacțiunea apei trebue luată în considerație pentru evitarea coroziunilor asupra metalelor și mortarului. Sunt formule care în raport cu unele caracteristice ale apei dau numeric proprietatea corosivă a apelor.

Bioxidul de carbon liber atacă metalele și mortarul.

Duritatea mare face ca apa să fie improprie pentru fabricile de conserve (legumele fierb greu), pentru spălătorii (risipă de săpun, îmbâcsirea țesăturilor) și, în special, pentru alimentarea cazanelor (cruste).

Sulfații sub formă de duritate permanentă produc împreună cu silicea cele mai tari și mai periculoase cruste. Nici pentru prepararea betonului nu se va întrebuința apă cu mulți sulfați.

Fierul și manganul dau aspect urît apei prin depunerile care se formează prin precipitarea (oxidarea) lor. Aceste ape nu pot fi întrebuințate de unele industrii (textile) din cauza petelor pe care le depun pe țesături. Apele cu reacție acidă dizolvă fier din conducte.

EXTRAS DIN REGULAMENTUL
pentru
Controlul alimentelor, băuturilor și obiectelor uzuale din punct de vedere sanitar și al represiunii fraudelor

Publicat în Monitorul Oficial Nr. 90 din 25 Aprilie 1930

CAPITOLUL V
Apa potabilă

Art. 33. — Se consideră ca apă potabilă o apă naturală care, pentru a fi proprie să servească la alimentarea omului și să fie băută cu plăcere, trebue să îndeplinească următoarele condițiuni fizice, chimice și bacteriologice:

1. O apă potabilă trebue să fie limpede, incoloră, fără miros și fără vreun gust particular.

2. Să fie cu totul lipsită de materi streine în suspensiune.

3. Să aibă gust plăcut, temperatura să nu varieze în mod simţitor în cursul anului şi să nu treacă de 15° C.

4. Să conţină în disoluţie aer şi acid carbonic.

5. Din punct de vedere al compoziţiunii chimice să nu depăşească următoarele limite, raportate la un litru de apă:

Rezidiu fix (uscat la 105° C)	500 mgr.
» calcinat	450 »
Duritatea totală (grade germane)	20°
Sesquioxid de fier	5 mgr.
Anhidridă sulfurică	60 »
» azotică	5 »
Clor	20 »
Silice	30 »
Amoniac liber	0,02 »
» albuminoid	0,05 »

Să nu consume mai mult de 8—10 miligrame permanganat de potasiu pentru oxidarea substanţelor organice dintr'un litru de apă.

Să nu conţină: nitriţi, hidrogen sulfurat, sulfuri, nici săruri metalice precipitabile prin hidrogen sulfurat sau sulfhidrat de amoniu cu excepţie de urme de fier, aluminiu şi mangan.

6. Din punct de vedere bacteriologic apa potabilă nu trebue să conţină germeni patogeni.

Apa recoltată trebue transportată la laborator în maximum 12 ore, când apa este pură, iar când este bănuită că este impură, în maximum 6 ore dela recoltare, recomandându-se ca flacoanele în timpul transportului să fie răcite cu ghiaţă, iar în lipsa acesteia se va adăuga apei recoltate 8—10% clorură de sodiu.

Când transportul în timpul sus menţionat nu este posibil, parte din însămânţări şi în special acelea care se fac în vederea numărătorii, se efectuează la faţa locului.

La luarea probei se vor menţiona toate condiţiunile locale, data prelevării şi dacă proba nu a fost luată după un timp ploios.

Examenul bacteriologic va cuprinde analiza bacteriologică calitativă şi analiza bacteriologică cantitativă.

La analiza bacteriologică calitativă se vor face următoarele determinări:

a) *Prezenţa germenilor de putrefacţie* (lichefierea gelatinei, degajarea de mirosuri putride sau amoniacale, etc.) ca proteus vulgaris, bacterii fluorescente, micrococus prodigius, spirile, etc.

b) *Prezenţa de baccili coli*, avându-se în vedere scara Vincent pentru colimetrie:

Apa cu	10.000—50.000	coli	pe	1	litru	apă	periculoasă
»	»	1.000—10.000	»	»	1	»	»	rea
»	»	100—1.000	»	»	1	»	»	suspectă
»	»	50—100	»	»	1	»	»	mediocră
»	»	10—50	»	»	1	»	»	bună

c) *Prezenţa germenilor patogeni* şi în special pentru vibrionul holeric, se va întrebuinţa tehnica specială a însămânţărilor de apă peptonată concentrată.

La analiza cantitativă se va întrebuinţa procedeul diluţiilor şi însămânţărilor pe plăci de agar (culturi la 37°). Culturile se vor urmări 10—14 zile.

Interpretarea rezultatelor în legătură cu numărul microbilor se va face după scara Miquel:

Apă excesiv de pură	0—10	germeni	pe	1	cmc
» f. pură	10—100	»	»	1	»
» pură	100—1.000	»	»	1	»
» mediocră	1.000—10.000	»	»	1	»
» impură	10.000—100.000	»	»	1	»
» f. impură	100.000—germeni în sus	»	»	1	»

Rezultatele bacteriologice trebuesc coroborate cu cele chimice.

Art. 34. — Interpretarea datelor chimice se va face pe baza prevederilor art. 33, ţinând seama de compoziţiunea apei locale necontaminate, de natura geologică a terenului şi de alte constatări consemnate la luarea probei care pot influenţa compoziţia apei.

Art. 35. — *Luarea probelor pentru analiza fizică şi chimică.*

Cantitatea necesară este de 1—2 litri.

Proba se va lua de preferinţă în sticle incolore (albe) şi închise cu dopuri de sticlă şlefuite, iar în lipsă, cu dop de plută nou, spălat bine cu apa din care se ia probă. Sticlele vor fi bine curăţite cu nisip, cenuşe sau prin alte mijloace mecanice şi apoi spălate de mai multe ori cu apa din care se ia proba. Sticlele sunt umplute aşa ca să rămână sub dop un spaţiu gol de circa 2—3 cm înălţime.

Când se examinează o sursă nouă nu se va lua probe decât după ce apa s'a limpezit şi fără a o tulbura prin operaţiunea luării probelor.

Când se ia probe la o pompă se va pompa mai întâi apa fără întrerupere timp de 5—10 minute, şi tot timpul cât durează luarea probei se va menţine o curgere regulată.

Când se analizează pentru prima oară o apă destinată a alimenta localităţi mai populate, se va căuta pe cât posibil ca probele să fie luate de către chimişti şi bacteriologi. In orice caz acela care va proceda la luarea probelor va face constatările ce se vor nota, asupra bazinului de alimentaţie, debitul, temperatura aerului şi a apei, locul şi ora când s'a luat proba, condiţiuni tehnice locale, etc.

Analiza trebue să se facă în primele zile după sosirea probei la laborator.

Autoritatea sanitară care recoltează proba pentru control va trebui să arate în procesul verbal de recoltă: starea sanitară a localităţii, făcând menţiune în caz când ar exista bănueli că apa este contaminată, starea în care este întreţinut puţul şi dacă există împrejurimi care ar putea influenţa izvorul (latrine, grajduri, depozite de gunoaie, fabrici, etc.).

Art. 36. — *Examenul bacteriologic al apei.*

Examenul bacteriologic al apei va fi efectuat după ce se va avea asigurarea că proba a fost luată cu toate îngrădirile cerute de technica prelevărilor de apă pentru acest scop.

Luarea probelor pentru analiza bacteriologică. Se va face în sticle care au fost în prealabil sterilizate, asupate cu dop de sticlă sau, în lipsă, cu dopuri de plută şi ceruite. Când apa se ia dela pompă sau robinet se pompează şi se lasă să curgă timp de 5—10 minute, fără întrerupere, pentru a îndepărta apa care a stagnat în tub.

Din puţuri fără pompă se recoltează sau cu ajutorul flaconului legat cu sfoară, sau se ia proba din găleata care a fost în prealabil bine spălată cu apă din puţ. Acolo unde posibilitatea permite se vor întrebuinţa dispozitive speciale (G. Roux, Miquel, etc.).

Scanned with OKEN Scanner

EPURAȚIA APEI CU VAR ȘI SODĂ

Epurația cu var și sodă este cel mai ieftin și prin aceasta, cu toate inconvenientele lui, cel mai întrebuințat procedeu pentru eliminarea durității din apă.

Reacțiunile de epurare sunt:

Soda

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 = 2\,NaCl + \underline{CaCO_3}\ ^{1}) \quad (45)$$

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 = Na_2SO_4 + \underline{CaCO_3} \quad (46)$$

$$Na_2CO_3 + MgCl_2 = 2\,NaCl + MgCO_3 \quad (47)$$

$$Na_2CO_3 + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCO_3 \quad (48)$$

Varul

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = H_2O + \underline{2\,CaCO_3} \quad (49)$$

$$Ca(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 = H_2O + \underline{CaCO_3} + MgCO_3$$

$$Ca(OH)_2 + MgCO_3 = \underline{Mg(OH)_2} + \underline{CaCO_3} \quad (51)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = H_2O + \underline{CaCO_3} \quad (52)$$

Se tinde deci a transforma sărurile de calciu și de magneziu în carbonat de calciu și hidrat de magneziu care fiind insolubile se depun sau rămân în filtre.

Determinarea adausurilor prin calcul

Pe baza ecuațiilor de mai sus se poate deduce cantitățile de var și de sodă necesare pentru epurație, cunoscând următoarele rezultate ale analizei apei:

Magneziul	$MgO = a$	mg/litru	(pag. 60)
Calciul	$CaO = b$	»	(pag. 57)
Bicarbonați	$CO_2 = c$	»	(pag. 29)
Bioxid de carbon dizolvat	$CO_2 = c'$	»	(pag. 40)

[1]) Sărurile subliniate sunt insolubile.

Varul. Cantitatea de var corespunzătoare reacțiilor (49) ÷ (52).

$$X = c\,\frac{CaO}{2\,CO_2} + a\,\frac{CaO}{MgO} + c'\,\frac{CaO}{CO_2} \qquad (53)$$

Precipitarea bicarbonaților de Ca și Mg (49) și (50)	precipitarea sărurilor de magneziu (51)	îndepărtarea bioxidului de carbon dizolvat (52)

$$X = c\,\frac{56}{2 \times 44} + a\,\frac{56}{40} + c'\,\frac{56}{44} \qquad (54)$$

$$X = x\left(\frac{c}{22} + \frac{a}{10} + \frac{c'}{11}\right) \qquad (55)$$

în care $x = 14$ când X este dat în gr/mc CaO 100% (pur)
$x = 15{,}6$ » X este dat în gr/mc CaO 90% (comercial)
$x = 10{,}8$ » X este dat în litri/mc soluție saturată de CaO (1,3 gr/litru).

Soda. Cantitatea de sodă necesară pentru satisfacerea reacțiilor (45 ÷ 48) este echivalentă cu cea corespunzătoare tuturor sărurilor de calciu și de magneziu din care se scad bicarbonații deci:

$$Y = b\,\frac{Na_2CO_3}{CaO} + a\,\frac{Na_2CO_3}{MgO} - c\,\frac{Na_2CO_3}{2\,CO_2} \qquad (56)$$

$$Y = b\,\frac{106}{56} + a\,\frac{106}{40} - c\,\frac{106}{2 \times 44} \qquad (57)$$

$$Y = y\left(\frac{b}{14} + \frac{a}{10} - \frac{c}{22}\right) \qquad (58)$$

în care $y = 26{,}5$ când Y este dat în g/mc sodă anhidră 100%
$y = 27$ » Y este dat în g/mc sodă anhidră 98% (comercială)

Determinarea și verificarea adausurilor prin titrări

Pentru o bună epurare este deci necesar să se cunoască în orice moment:

a) Analiza apei.
b) Puritatea varului și sodei întrebuințați ca reactivi de epurare.
c) Pierderile de reactiv din cauza manipulațiilor.

Aceste determinări sunt anevoioase și pentru a le evita în practică se înlocuiește calculul analitic al adausurilor prin corectarea

lor după rezultatele obținute în epurare. In acest scop se determină prin titrări în apa epurată următoarele date:

P = alcalinitatea față de fenolftaleină
M = alcalinitatea față de metilorange
H = duritatea totală.

din care apoi se pot corecta adausurile de reactiv.

Alcalinitatea față de phenolftaleina (P). In genere alcalinitatea este formată din hidrați, carbonați și bicarbonați. Din cauză însă că față de fenolftaleină bicarbonații au reacțiune acidă (fenolftaleina virează în roșu numai pentru $P_H > 8$) ea nu indică decât

$$P = \text{Hidrați} + 1/2 \text{ din carbonați} \qquad (59)$$

întrucât carbonații sunt indicați numai până la trecerea lor în bicarbonați

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3 \qquad (60)$$

adică exact 1/2 din alcalinitatea lor totală până la neutralizare completă.

Determinare. 1. Se ia într'un vas Erlenmayer 200 cmc apă.
2. Se adaugă 2 picături de fenolftaleină (reactiv 38).
3. Se titrează cu acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5).

Notațiuni:

A cmc = apă luată pentru analiză
p cmc = acid clorhidric 0,1 n întrebuințați pentru titrare
f = factorul acidului clorhidric
1,4 = factorul pentru transformarea cmc 0,1 n în °germ. când se titrează în 200 cmc.

Rezultat:

$$P = 1{,}4 \frac{200}{A} p.f \text{ °germ.}$$

Alcalinitatea față de metilorange (M). Metilorange-ul indică alcalinitatea totală adică:

$$M = \text{Hidrații sau Bicarbonații} + \text{Carbonații} \qquad (61)$$

Am scris « hidrații sau bicarbonații » pentrucă după reacția:

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2\,CaCO_3 + H_2O \qquad (62)$$

sau în genere:

$$OH^- + HCO_3^- = CO_3^{--} + H_2O \qquad (63)$$

în soluție nu pot exista în același timp hidrați și bicarbonați.

Determinare. 4. In cei 200 cmc de apă în care s'a titrat alcalinitatea față de fenolftaleină se adaugă 2 picături de metilorange (reactiv 57).

5. Se titrează mai departe cu acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5) până la virarea din galben în portocaliu.

Notațiuni :

Analog ca pentru determinarea alcalinității față de fenolftaleină, m' cmc = acid clorhidric 0,1 n întrebuințat pentru titrare (operația 5).

Rezultat :

$$M = 1{,}4 \frac{200}{A} (p + m') f \ ^\circ\text{germ}$$

***Duritate totală* (H).** De obiceiu se titrează duritatea totală după metoda Boutron-Boudet sau Clark cu o soluție de săpun până la formarea unei spume persistente (pag. 34).

Următoarea metodă după Wartha-Pfeifer (pag. 38) mai exactă și tot așa de comodă este de preferat.

Determinare. 6. In cei 200 cmc apă în care s'a determinat alcalinitățile (P) și (M) se adaugă 20 cmc dintr'o soluție 0,1 n de leșie (amestec de hidrat și carbonat de sodiu) (reactiv 56).

7. Se fierbe 10 minute. Hidratul și carbonatul de sodiu precipită sărurile de calciu și magneziu (duritatea) în mod analog reacțiunilor 45 ÷ 50.

8. Se trece totul într'un balon de 220 cmc.

9. Se aduce la semn cu apă distilată.

10. Se filtrează printr'un filtru cutat.

11. Se prinde într'un balon cotit, 200 cmc de soluție (prin aceste operații se economisește timpul necesar pentru spălarea filtrului).

12. Se titrează excesul de leșie cu acid clorhidric 0,1 n (reactiv 5) până la virarea culorii în portocaliu (soluția trece prin următoarele nuanțe: roșu, galben, *portocaliu*, roșu) după culorile pe care le iau cei doi indicatori — fenolftaleina și metilorange-ul — pentru diferite alcalinități ale soluției.

Calcul :

Analog ca la metoda Legler-Thiele (pag. 36).

Rezultat :

$$H = 1{,}4 (20 f_b - 1{,}1\, b f_a) \ ^\circ\text{germ.}$$

Putem deci găsi ușor prin simple titrări următoarele trei date:

P °germ = Hidrații + 1/2 carbonați (64)
M °germ = Hidrații sau bicarbonații + carbonații (65)
H °germ = Sărurile de calciu + sărurile de magneziu. (66)

Din comparația acestor trei date putem obține toate indicațiile necesare pentru a deduce greșala care s'a făcut în epurare și pentru a corecta dozarea sodei și a varului.

fenolftaleina. ac. incolor baze roșu

metil orange roșu - galben

Scanned with OKEN Scanner

Presupunem deocamdată — făcând abstracție de reacțiile (51) și (52) — că epurarea va fi atunci bună când alcalinitatea și duritatea rămase în apă (potrivit produsului de solubilitate) nu vor fi formate decât din carbonat de calciu și carbonat de magneziu.

A) *Controlul adausului de sodă* se face prin comparația între M și H — ecuațiile (65) și (66).

a) $M = H$; însemnează că alcalinitatea M (carbonații, hidrații sau bicarbonații) este formată numai din sărurile corespunzătoare de calciu și magneziu, că deci toate sărurile de calciu și magneziu care formează duritatea permanentă (sulfați, cloruri) au fost precipitate în întregime de sodă și că nu a rămas exces de sodă.

Deci: *adausul de sodă a fost just.*

b) $M < H$; însemnează că în afară de sărurile bazice de calciu și de magneziu mai sunt în soluție și cloruri sau sulfați de calciu și de magneziu care nu au fost precipitați din lipsă de sodă.

Deci: *adausul de sodă este insuficient.*

Lipsește tocmai cantitatea de sodă necesară pentru a avea cazul precedent, adică:

$$(H - M)\ ^\circ\text{germ} \rightarrow 18{,}9\ (H - M)\ \text{g sodă anhidră } 100\,\% \text{ sau}$$
$$\rightarrow 19{,}3\ (H - M)\ \text{g sodă anhidră comercială } 98\,\%$$

pentru fiecare metru cub de apă.

Coeficienții 18,9 și 19,3 rezultă din:

$$1\ ^\circ\text{germ} \rightarrow 10\ \text{g Ca O/mc} \rightarrow 10\,\frac{Na_2CO_3}{CaO} \rightarrow 10\,\frac{106}{56}$$
$$= 18{,}9\ \text{g sodă anhidră } 100\,\% \text{ sau}$$
$$= 18{,}9\,\frac{100}{98} = 19{,}3\ \text{g sodă anhidră } 98\,\%.$$

c) $M > H$; însemnează că alcalinitatea întrece sărurile de calciu și magneziu.

Deci: *adausul de sodă este prea mare.*

Pentru a reveni la adausul de sodă just (cazul *a*) va trebui să micșorăm dozajul de sodă cu cantitatea $(M - H)$ °germ. Valorile numerice din cazul *b* cu semn negativ (de scăzut nu de adăugat) întrucât în loc de $(H - M)$ avem acum $(M - H)$.

B) *Controlul adausului de var* se face prin comparație între M și P—ecuațiile (65) și (66).

Pentru simplificarea raționamentului presupunem deocamdată că epurația cu var se face numai după reacțiunile (49) și (50) și scopul operațiunii este formarea carbonaților de calciu și magneziu.

Vin deci în considerație numai reacțiunile:

$$Ca\,(HCO_3)_2 + Ca\,(OH)_2 = H_2O + 2\,CaCO_3 \text{ și}$$
$$Mg\,(HCO_3)_2 + Ca\,(OH)_2 = H_2O + CaCO_3 + MgCO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

In legătură cu aceste reacțiuni comparăm pe M cu P sau, mai bine, pe M cu $2P$:

$$M = \text{Hidrații sau bicarbonații} + \text{carbonații} \quad (67)$$
$$2P = 2 \times \text{hidrații} + \text{carbonații} \quad (68)$$

a) $M = 2P$; cele două relații nu pot fi egale decât când hidrații $= 0$ și bicarbonații $= 0$, cu alte cuvinte când în apă nu a mai rămas decât carbonații, deci nici bicarbonați rămași nedescompuși nici exces de var (hidrat).

Deci: *adausul de var este just.*

b) $M < 2P$; observând relațiile (67) și (68) urmează că neegalitatea aceasta nu poate fi satisfăcută de cât când hidrații $\neq 0$ adică în soluție există hidrat care nu poate fi decât de calciu.

Deci: *adausul de var este în exces.*

Excesul este tocmai cantitatea de var pentru a avea cazul precedent, deci:

$$(2P - M)\ ^\circ\text{germ} = 10\ (2P - M)\ \text{g CaO } 100\%$$
$$= 11{,}1\ (2P - M)\ \text{g CaO } 90\%$$
$$= 7{,}7\ (2P - M)\ \text{litri apă de var saturată (1,3 g CaO/litru)}$$

pentru 1 metru cub de apă

în care 10 = factorul pentru transformarea °germ în g/mc var 100%.
11,1 = idem pentru varul de 90%
7,7 = idem pentru apa de var.

c) $M > 2P$; acest caz nu se poate prezenta decât când în apă au mai rămas bicarbonați neprecipitați.

Deci: *adausul de var este insuficient.*

Lipsește cantitatea de var pentru a avea cazul (*a*) adică: $(M - 2P)$ °germ. Valorile numerice sunt egale cu cele din cazul (*b*) luate cu semn negativ (de adăugat nu de scăzut) întrucât în loc de $(2P - M)$ avem $(M - 2P)$.

Considerațiunile precedente relative la controlul adausului de var au fost făcute neglijându-se reacțiunile (51) și (52) care au nevoie de o cantitate de var neluată în considerație mai sus.

Rezultă deci că în cazul (*b*) $M < 2P$, cantitatea de var dedusă din $(M - 2P)$ °germ este mai mică cu cantitatea de var corespunzătoare reacțiunilor (51) și (52) și care va apărea ca lipsă la controlul următor.

Diagrama (fig. 10)

Rezultatele obținute din considerațiunile precedente sunt concentrate în diagrama dela pag. 78. Ea are dublul scop de a da o vedere de ansamblu a diferitelor cazuri care se pot ivi în timpul

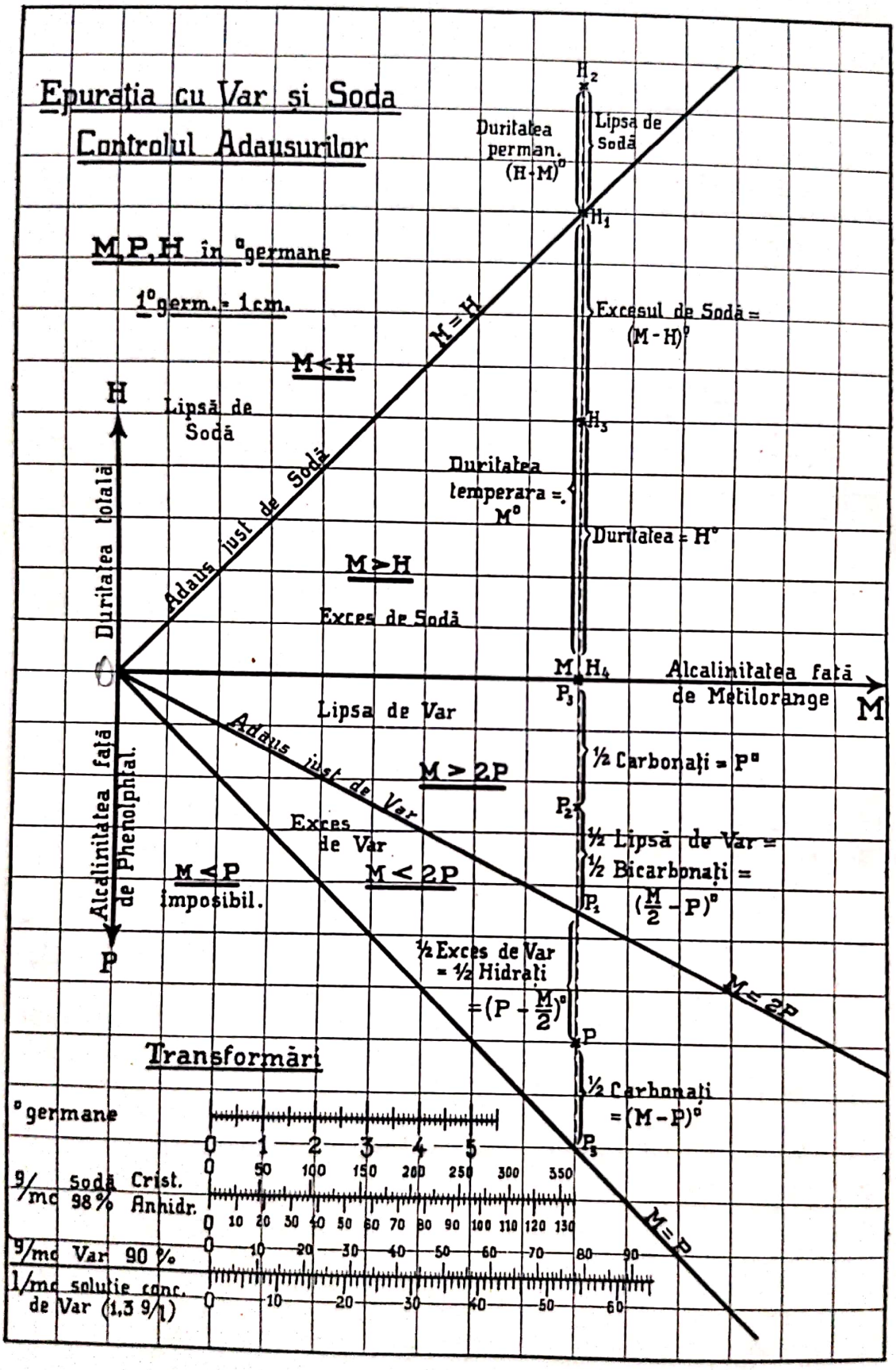

Epurația cu Var și Soda
Controlul Adausurilor
M,P,H în °germane
1°germ. = 1 cm.
H
Duritatea totală
Alcalinitatea față de Phenolphtal.
P
M = H
M < H
Lipsă de Sodă
Adaus just de Sodă
M > H
Exces de Sodă
Lipsa de Var
Adaus just de Var
M > 2P
Exces de Var
M < 2P
M < P
imposibil.
M = 2P
M = P
H2
H1
H3
H4
P3
P2
P1
P
Duritatea perman. (H+M)°
Lipsă de Sodă
Excesul de Sodă = (M-H)°
Duritatea temperara = M°
Duritatea = H°
M
Alcalinitatea față de Metilorange
½ Carbonați = P°
½ Lipsă de Var = ½ Bicarbonați = (M/2 - P)°
½ Exces de Var = ½ Hidrați = (P - M/2)°
½ Carbonați = (M-P)°
Transformări
°germane
g/mc Sodă Crist. 98% Anhidr.
g/mc Var 90 %
l/mc solutie conc. de Var (1,3 g/l)

Fig. 10.

epurației și de a ușura corectarea adausurilor reducând-o la o simplă măsurătoare pe diagramă.

Pe două axe perpendiculare se măsoară începând dela originea O:

Orizontal spre dreapta	valoarea M	°germ
Vertical în sus	valoarea H	»
Vertical în jos	valoarea P	»

Diagrama se împarte astfel în două regiuni independente MOH și MOP.

Se duc după normele geometriei analitice dreptele:

$$M = P \qquad M = 2\,P \qquad M = H$$

Suprafața diagramei este împărțită de aceste drepte în următoarele zone:

$M = O$ pe dreapta OH
$M < H$ între dreptele OH și $M = H$
$M = H$ pe dreapta $M = H$
$M > H$ între dreptele $M = H$ și OM

Fiecare apă primește trei coordonate (M, P, H) corespunzătoare celor trei titrări. Aceste trei coordonate așezate pe diagramă după normele geometriei descriptive fixează două puncte pe aceeași dreaptă de reper (Ex. H_2 și P_2 pe dreapta de reper M_1).

După zonele în care cad aceste două puncte putem deduce toate datele necesare pentru corectarea dozajelor de var și sodă. Astfel:

Punctul H_1 ($M = H$) adausul de sodă este just;
duritatea totală = duritatea temporară
$= H$ °germ $= H_1 H_4$

Punctul H_2 ($M < H$) adausul de sodă este insuficient;
lipsa de sodă = duritatea permanentă
$= (H - M)$ °germ $= H_1 H_2$;
duritatea temporară $= M$ °germ $= H_1 H_4$

Punctul H_3 ($M > H$) exces de sodă $= (M - H)$ °germ $= H_1 H_3$;
duritatea totală = duritatea temporară
$= H$ °germ $= H_3 H_4$

Punctul H_4 ($H = O$) duritatea $= H = 0$;
exces de sodă $= M$ °germ $= H_1 H_4$

Punctul P_1 ($M = 2\,P$) adausul de var este just;
carbonați de Ca și Mg $= M$ °germ $= 2\,P_1 P_3$

Punctul P_2 ($M > 2\,P$) adausul de var este insuficient;
lipsa de var = bicarbonați
$= (M - 2\,P)$ °germ $= 2 P_1 P_2$
carbonați $= 2\,P$ °germ $= P_2 P_3$

Punctul P_3 ($P = 0$) adausul de var este insuficient;
lipsă de var = bicarbonați $= M$ °germ $= P_1 P_3$;
carbonați $= 0$

Scanned with OKEN Scanner

Punctul $P_4 (M < 2P)$ exces de var = Hidraţi = $(2P - M)$ °germ P_1P_4;
carbonaţi = $2(M - P)$ °germ = $2\ P_4P_5$
Punctul $P_5 (M = P)$ exces de var = Hidraţi = P °germ = P_1P_5;
carbonaţi = 0.

Scările reductoare din colţul de jos al diagramei servesc pentru transformarea gradelor germane de duritate în grame de sodă sau var (mg/litru = g/mc de sodă cristalizată sau anhidră, pură sau comercială şi de var pur sau comercial sau în litri/mc de soluţie saturată de var).

Problemă. Se dă o apă de epurat cu var şi sodă până la limita posibilă a procedeului.

Mersul lucrării. 1. Dacă se cunoaşte analiza apei (valorile *a*, *b*, *c*, *c'* arătate la pag. 28) se calculează cantităţile de var şi sodă necesare, cu ajutorul formulelor 55 şi 58.

Dacă nu se cunoaşte analiza apei se determină prin titrări valorile *M*, *P*, *H* (în modul arătat la pag. 74) şi apoi prin calcul după formulele (55) şi (58) sau după diagramă varul şi soda necesare epurării.

2. In 1 litru de apă se adaugă cantităţile necesare de var şi sodă calculate la concentraţiile reactivilor (28) resp. (42).
3. Se încălzeşte apa până aproape de fierbere.
4. Se ţine la 80÷90° timp de aprox. 15 minute.
5. Se răceşte.
6. Se filtrează.
7. Se determină din nou valorile *M. P. H.*
8. Se corectează după diagramă cantităţile de reactivi.
9. Se repetă operaţiunile 2÷8 până când duritatea nu mai scade, iar adausurile sunt găsite juste.
10. Se va indica pe diagramă notând cu *I*, *II*, *III*... diferitele faze ale epurării.

EPURAREA APEI CU PERMUTIT

Zeoliţii naturali sunt silicaţi dubli de aluminiu şi un metal alcalin pe care îl poate schimba uşor cu un metal alcalino-teros şi invers. Zeoliţii artificiali sau sintetici cunoscuţi sub diferite nume comerciale, mai cu seamă sub numele de permutiţi, sunt asemănători celor naturali însă cu activitate mărită prin diferite procedee. Pentru prescurtare se notează de ex. permutitul de sodiu sub forma PNa_2 înţelegând prin P un radical de forma $n\ SiO_2\ Al_2O_3\ O$.

Caracteristica utilă a permutiţilor pentru epurarea apei reese din reacţiunea reversibilă:

$$\underset{\text{permutit de sodiu}}{P\,Na_2} + \underset{\text{duritatea din apă}}{Ca\,Cl_2} \underset{\text{regenerare}}{\overset{\text{epurare}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{clorură de sodiu}}{2\,Na\,Cl} + \underset{\text{permutit de calciu}}{PCa} \qquad (69)$$

Reacțiunea este reversibilă însă echilibrul este mult deplasat spre dreapta, cu alte cuvinte constanta corespunzătoare dată de legea acțiunii maselor

$$K = \frac{(NaCl)^2 . PCa}{PNa_2 . CaCl_2} \gg 1$$

(este mult mai mare decât 1).

De aici rezultă: că duritatea din apă poate fi practic redusă la zero, că regenerarea trebue să se facă cu o soluție relativ concentrată de sare (clorură de sodiu): practic 5÷10%, că permutitul nu se consumă prin epurări și regenerări repetate și că procedeul este discontinuu.

Mersul lucrării. Intr'o coloană de sticlă ca cele întrebuințate pentru uscarea gazelor cu clorură de calciu, se face un filtru de permutit (la fund se pune o placă găurită peste care se toarnă grăunți de permutit). Coloana de sticlă se astupă cu un dop străbătut de o pâlnie iar deschiderea dela partea inferioară cu un dop prin care trece un tub îndoit în unghiu drept fig. 11.

Fig. 11.

Epurarea apei. 1. Pentru a urmări mai bine mersul epurării se întrebuințează o apă foarte dură (aprox. 100 °germ.) preparată adăugând într'un litru de apă un grăunte de clorură de calciu.

2. Se determină duritatea apei (mai simplu prin metoda Boutron-Boudet).

3. Se trece apa prin filtrul cu permutit.

4. Se determină duritatea.

5. Se repetă operațiile 3 și 4 de mai multe ori până când duritatea apei ajunge la zero.

6. Se desenează curba: duritatea apei în funcție de numărul de treceri.

Regenerarea permutitului. 7. Se epuizează filtrul cu permutit trecând de 2÷3 ori 1 litru de apă foarte dură (apă cu puțină clorură de calciu).

8. Se prepară o soluție de x % (1÷20%) clorură de sodiu.

9. Se determină duritatea soluției de clorură de sodiu.

10. Se trece soluția prin filtrul cu permutit.

11. Se determină duritatea.

12. Se repetă operațiile 10 și 11 de mai multe ori până când duritatea soluției devine constantă.

13. Se desenează curba: duritatea soluției în funcție de numărul de treceri prin filtrul cu permutit.

14. Se va repeta regenerarea permutitului întrebuințând soluțiuni de clorură de sodiu de diferite concentrațiuni și se va compara curbele rezultate.

Scanned with OKEN Scanner

15. Se va calcula cantitatea de reactiv (clorură de sodiu) necesară în fiecare caz pentru epurarea apei.

Rezultatul se va da în forma:

... kg Na Cl / mc, °germ.

PRECIPITANȚI

Precipitanții sunt substanțe care accelerează depunerea materiilor în suspensie din apă (Ex.: sulfatul de aluminiu, sulfatul feros + clor, etc.). Acțiunea precipitanților se bazează pe coagularea lor și antrenarea la fund a materiilor în suspensie. Pentru o conducere rațională a decantării, uzinele de apă cercetează viteza de decantare, cantitatea optimă de precipitant, schimbările în reacțiunea apei, influența reacțiunii apei, timpul de coagulare.

Mersul lucrării. 1. In patru cilindri de câte 1 litru se toarnă câte un litru de apă brută (tulbure).

2. Se adaugă cantități diferite (de ex. 25, 50, 75, 100 mg) din precipitantul care interesează, dizolvat prealabil în apă distilată (soluție 1%).

3. Se agită.

4. După 1/2, 1 și 2 ore se ia prin sifonare dela suprafața lichidului câte 200 cmc în care se se determină tulburitatea așa cum s'a arătat la pag. 12.

5. Se desenează curbele: materii în suspensie (resp. tulburitate) în funcție de timp și în funcție de cantitatea de precipitant.

6. Schimbările în reacțiunea apei se determină căutând P_H-ul (a se vedea pag. 159) în apa brută și în apa în care s'a adăugat precipitantul.

LITERATURA

BACH: *Die Abwasserreinigung.* 2 Afl. Berlin-München: R. Oldenburg, 1934.
BLACHER C.: *Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik.* Leipzig: O. Spamer 1925.
BÖHM B.: *Gewerbliche Abwässer, ihre Reinigung, Beseitigung und nutzbare Verwertung.* Berlin: O. Elsner, 1928.
BRIX, IMHOFF, WELDERT: *Die Stadtentwässerung in Deutschland.* Jena: G. Fischer, 1934.
BUNTE: *Das Wasser.* Braunschweig: Vieweg & Sohn, 1918.
DUNBAR: *Leitfaden für die Abwasserreinigungsfragen.* München-Berlin: R. Oldenburg, 1907.
FISCHER: *Das Wasser. Chemische Technologie in Einzeldarstellungen.* Leipzig: Otto Spamer, 1914.
GÄRTNER A.: *Die Hygiene des Wassers.* Braunschweig: F. Vieweg, 1915.
GROSS: *Handbuch der Wasserversorgung.* Berlin: R. Oldenburg, 1928.

Scanned with OKEN Scanner

HOLLUTA: *Die Chemie und chemische Technologie des Wassers.* Stuttgart: F. Enke, 1937.
IMHOFF: *Fortschritte der Abwasserreinigung.* Berlin: C. Heymann, 1926.
IMHOFF: *Taschenbuch der Stadtentwässerung.* 7 Aufl. Berlin-München: R. Oldenburg, 1936.
KLUT: *Trink- und Brauchwasser.* Berlin: Urban & Schwarzenberg, 1924.
KLUT: *Die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle.* 7 Aufl. Berlin: J. Springer 1938.
LE BLANC: *Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie.* Leipzig: Akad. Verlag, 1936.
OHLMULLER-SPITTA-OLSZEWSKI: *Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers.* 5 Afl. Berlin: J. Springer, 1931.
OLSZEWSKI: *Chemische Technologie des Wassers.* Sammlung Goschen, Nr. 909. Berlin: Walter de Gruyter, 1925.
SPLITTGERBER A.: *Kesselspeisewasserpflege.* Leipzig: Akad. Verlag 1936.
SPLITTGERBER A. u. E. NOLTE: *Untersuchung des Wassers.* Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg, 1931.
STUMPER R.: *Speisewasser und Speisewasserpflege im neuzeitlichen Dampfkraftbetrieb.* Berlin: J. Springer, 1931.
STUMPER R.: *Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihrer Verhütung.* 2 Afl. Stuttgart: F. Enke, 1933.
TILLMANS: *Die chemische Untersuchung des Wassers und Abwassers.* Halle-Saale: W. Knapp, 1932.
TILLMANS: *Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung.* Halle: W. Knapp, 1912.
URLACH: *Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse.* Wien-Leipzig: E. Haim, 1937.
Der Gesundheitsingenieur. Berlin-München: R. Oldenburg.
Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung, herausgegeben von der Fachgruppe für Wasserchemie. Berlin: Verlag Chemie, 1936.
Die Einheitsverfahren für Untersuchung von Trinkwasser. Berlin: Verlag Chemie, 1931.
Handbuch der Lebensmittelchemie: Bd. VIII Wasser u. Luft. Berlin: J. Springer, 1939.
VOM WASSER: *Anuare.* Berlin: Verlag Chemie.
REVISTE { *Gas- und Wasserfach.*
Wasser und Abwasser.

Scanned with OKEN Scanner

COMBUSTIBILI

ANALIZA CĂRBUNILOR

LUAREA PROBEI

Aproape toate determinările pentru analiza cărbunilor se fac cu cantități mici (de obiceiu 1 g) de material. Din rezultatele acestor determinări se trag apoi concluzii care se referă la cantități mari (vagoane) de cărbuni. Se vede de aici importanța pe care o are operația luării probei așa încât ea să corespundă efectiv mediei întregii cantități de cărbune pe care o reprezintă.

Este totdeauna preferabil ca proba să se ia în timpul unei manipulări a cărbunilor (încărcare, descărcare):

1. La fiecare 20÷30 lopeți se va pune una la o parte, pentru probă, îngrijind ca această lopată să corespundă mediei momentane a cărbunilor (bucăți mari și mici sau praf în proporția justă).
2. Se întind acești cărbuni pe o arie curată (ciment, scânduri) și se sfărâmă bulgării mari până la mărimea oului.
3. Se formează apoi o pătură pătrată de 8÷10 cm grosime care prin cele două diagonale ale patratului se împarte în patru părți egale.
4. Se dă la o parte două părți opuse.
5. Restul se sfărâmă apoi în bulgări mai mici (ca nucile).
6. Se repetă așezarea în strat de formă patrată, divizarea prin diagonale în patru părți și eliminarea a două părți opuse până când mai rămâne aprox. 5 kg de cărbune care se trimite pentru analiză.

Dacă proba trebue luată din vagoane sau grămezi, se ia porțiuni mici (2÷3 kg) din cât mai multe locuri (și din interior) observând că raportul între bucățile mari și mici să corespundă întregii cantități. Din cantitatea totală astfel adunată se ia o probă medie de aprox. 5 kg prin metoda diagonalelor (operațiile 2÷6 de mai sus).

Scanned with OKEN Scanner

Transportul probelor. Când probele servesc și pentru determinarea umidității de carieră sau de depozitare, ele vor fi trimise la analiză în vase ermetic închise (cutii de tablă închise cu bandă izolatoare, borcane de sticlă cu dop șlefuit, etc.). Este bine ca vasele să fie cântărite la locul de plecare și a se indica pe ele (la 1 g precizie) greutatea. Se recomandă a se lua separat probele pentru determinarea umidității.

Prepararea probei pentru analiză. In laborator proba de cărbune este imediat cântărită, apoi întinsă pe o tablă și ținută în laborator (pe cât posibil la 18÷20° C și într'o atmosferă 50% saturată în umiditate) până când ajunge la greutate constantă. Prin diferență față de greutatea inițială și raportând % se găsește în procente *umiditatea de carieră* a probei de cărbune.

După determinarea umidității de carieră proba este mărunțită din ce în ce și redusă prin metoda diagonalelor la 100 g.

Această porțiune este măcinată complet într'un mojar sau moară cu bile (îngrijind ca prin căldura desvoltată în timpul frecării să nu se piardă din umiditatea cărbunelui) până când proba trece *toată* prin sita de 900 ochiuri/cmp.

In timpul acestei mărunțiri nu se va elimina din cărbune corpurile întâlnite (pietre, bucăți de lemn, etc.).

Proba astfel preparată este păstrată în flacoane de sticlă ermetic închise și etichetate.

UMIDITATE

Umiditatea de carieră = apa pe care o pierde cărbunele din momentul scoaterii lui din strat, prin uscare în atmosferă 50% saturată în vapori și la 18 ÷ 20° C, până la greutate constantă. Determinarea umidității de carieră a fost arătată mai sus.

Umiditatea de depozit(are) = apa pe care o pierde cărbunele din momentul scoaterii din depozit, prin uscare în condițiunile arătate la determinarea umidității de carieră.

Umiditatea cărbunelui uscat la 105° C = apa pe care o pierde cărbunele uscat în aer prin continuarea uscării la 105° C. Determinarea este dată la pag. 86.

Umiditatea de constituție = apa legată chimic de elementele cărbunelui.

Umiditatea totală = umiditatea de carieră (sau de depozit) + umiditatea cărbunelui uscat în aer.

A) *Determinarea umidității prin metoda indirectă (uscare în etuvă la 105° C)* este o metodă aproximativă. Se folosește pentru cărbunii a căror structură nu este influențată prin uscare; de ex.: antracitul, cocsul.

1. Se cântărește (exact la 0,001 g) într'o fiolă (de formă joasă, largă) aprox. 1 g de cărbune.
2. Se ține 1 oră în etuva încălzită la 105 (103 ÷ 110 C°.)
3. Se răcește în exicator.
4. Se cântărește fiola acoperită cu capacul șlefuit.

Rezultat :

A g = cantitatea de cărbune cântărită (operația 1)
a g = pierderea de greutate

$$\text{Umiditatea} = \frac{a}{A} 100\ \%$$

Metoda nu este exactă din următoarele cauze:

a) Cărbunele încălzit reacționează cu oxigenul din aer formând bioxid de carbon, deci pierzând din greutate;

b) O parte din substanțele volatile ale cărbunelui se pierd;

c) La încălzire mai îndelungată cărbunele câștigă în greutate prin fixare de oxigen.

Pentru a pune în evidență variația de greutate a cărbunelui în timpul uscării se va urmări mai mult timp o probă de cărbune cântărind-o din ½ în ½ oră. Se va desena curba: pierderea de greutate în funcție de timp.

B) *Determinarea umidității prin metoda directă (distilare cu xylol):* *Aparatul* (fig. 12) este format dintr'un balon în care se pune cărbunele praf sub 1 mm (aprox. 30 g cântărit exact la 0,01 g) și 200 cmc de xylol prealabil saturat — prin agitare — cu apă. Balonul este în legătură, printr'un dop șlefuit cu un tub de sticlă îndoit în unghiu ascuțit care comunică tot printr'o legătură șlefuită cu un tub astupat la un capăt și gradat în cmc, în care se adună condensatul; apa se depozitează la fund și poate fi măsurată. Acest tub gradat are la partea superioară un refrigerent și un prea plin pentru evacuarea xylolului.

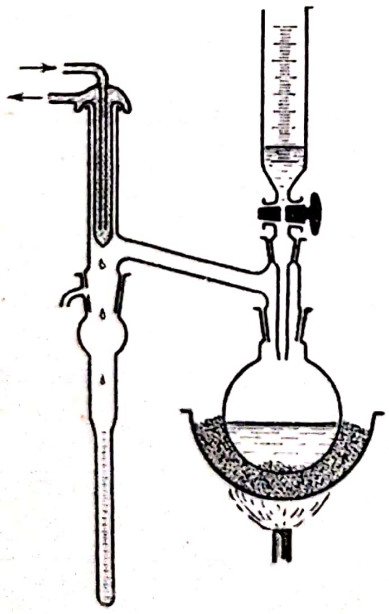


Fig. 12.

După ce s'a pus cărbunele și xylolul în balon se montează aparatul și se lasă să circule apa de răcire.

Se încălzește balonul pe baia de nisip.

Se distilează la început încet apoi mai repede până când trece cam ¾ din xylol.

Se citește cantitatea de apă separată în fundul tubului gradat și se raportează % față de cărbunele luat pentru determinare.

Este necesar ca tubul dintre balon și tubul gradat să fie absolut curat. Se obține aceasta prin spălare cu soluție de bicarbonat de potasiu în acid sulfuric 80% și clătire cu apă.

Se va face comparație între rezultatele găsite prin ambele metode.

CENUȘA

Cenușa, definită ca partea minerală necombustibilă nu se poate determina exact prin simpla ardere a combustibilului și cântărirea restului.

In timpul arderii au loc reacțiuni (degajarea bioxidului de carbon din carbonați, volatilizarea sulfului din pirită sub formă de bioxid de sulf, volatilizarea alcaliilor) care micșorează sau altele (oxidarea oxidului feros în feric) care măresc greutatea rezidiului anorganic față de valoarea inițială în combustibilul nears.

Totuși în practică se determină cenușa combustibililor numai prin ardere în aer sau în oxigen.

Determinarea: 1. Intr'un creuzet (de porțelan sau cuarț) se cântărește (exact la 0,001 g) aprox. 1 g de cărbune pulverizat.

2. Se încălzește pe flacără sau — mai bine — într'un cuptor cu mufă la început încet (până s'a volatilizat apa și subatanțele volatile) și apoi din ce în ce mai puternic până la aprox. 750 ÷ 800° C. Creuzetul se ține cât mai înclinat pentru ca oxidarea cu oxigenul aerului să fie cât mai intensă.

3. Se amestecă din timp în timp cu o sârmă de fier.

4. Se continuă calcinarea (nu se trece de 800° C) până când tot cărbunele a fost ars (greutate constantă).

5. Dacă arderea cărbunelui se face prea încet (cocs, grafit) se acoperă creuzetul cu un capac găurit și se introduce printr'un tub Rose de porțelan, un curent slab de oxigen.

6. Se răcește și se cântărește.

7. Se repetă calcinarea, răcirea și cântărirea până ce creuzetul ajunge la greutate constantă.

Notațiuni:

A g = greutatea creuzetului (constant) gol.
B g = greutatea creuzetului cu cărbune (operația 1).
C g = greutatea creuzetului cu cenușe (operația 7).

Rezultat:

$$\text{Cenușe} = \frac{C - A}{B - A} 100\ \%$$

Se va compara cenușa determinată în acest mod cu cea găsită prin arderea cărbunelui în bomba calorimetrică (pag. 101).

Scanned with OKEN Scanner

MATERIILE VOLATILE ȘI COCSUL

Materiile volatile sunt elementele care se degaje din cărbune în timpul încălzirii lui în atmosferă (neutră sau reductoare) și din care se scade apa determinată ca umiditate.

Cocsul brut este restul după degajarea materiilor volatile.

Cocsul net este cocsul brut din care s'a scăzut cenușa.

Metodele pentru determinarea materiilor volatile și a cocsului dau rezultate puțin diferite; chiar prin aceeași metodă rezultatele nu sunt exact reproductibile.

Pentru antracit (metoda americană, metoda Muck):

1. Intr'un creuzet de platină (de 20 cmc și 3 cm înălțime) se cântărește aprox. 1 g (exact la 0,001 g) cărbune pulverizat. Cântărirea se face împreună cu capacul creuzetului [1]).
2. Se acoperă bine creuzetul cu capacul.
3. Se așează creuzetul pe un triunghiu de sârmă (triunghiurile de porțelan nu sunt recomandabile din cauză că împiedecă încălzirea uniformă a creuzetului). Se recomandă un triunghiu de sârmă de nichel-crom prevăzut cu trei vârfuri de platin cu iridiu pe care se sprijină creuzetul.
4. Se încălzește creuzetul cu un bec Bunsen cu flacără înaltă (18÷20 cm) și neluminoasă. Creuzetul trebue să fie cu 3 cm deasupra becului și la 1 cm deasupra conului interior (albastru) al flacării. Deasupra, flacăra trebue să depășească capacul creuzetului.
5. Se încălzește timp de 7 minute (la metoda Muck până când nu se mai văd flacări luminoase la marginea creuzetului).
6. Se răcește în exicator și se cântărește împreună cu capacul creuzetului.

Metoda Finkener este mult mai precisă și poate fi întrebuințată pentru toți cărbunii:

1. Intr'un creuzet Rose se cântărește aprox. 1 g (exact la 0,001 g) cărbune pulverizat.
2. Se acoperă creuzetul cu capacul găurit prin care trece tubul de porțelan Rose pus în legătură, printr'o sticlă spălătoare cu acid sulfuric, cu o sursă de gaz reductor (de ex. gaz de luminat).
3. Se dă drumul la gaz întâi mai repede pentru a elimina aerul din sticla spălătoare și apoi încet (2÷3 bule de gaz pe secundă). Se va observa ca atunci când curentul gazului este puternic capacul cu tubul Rose să nu fie pus pe creuzet fiindcă ar sufla afară praful de cărbune.

---

[1]) DIN DVM 3725 dă alte dimensiuni ale creuzetului, becului, flacării, etc.

Scanned with OKEN Scanner

4. In timp ce curentul slab de gaz reductor trece prin creuzet, se încălzește timp de 2 minute creuzetul cu flacăra mică a unui bec Bunsen: în acest timp se degajează apa.

5. Se mărește flacăra și se încălzește puternic până când nu mai ies gaze combustibile din creuzet (se recunoaște după dispariția flacărilor luminoase la capacul creuzetului). Această încălzire va fi de maximum 10 minute.

6. Se îndepărtează becul Bunsen. Dacă flacările din creuzet perzistă fiind alimentate de gazul reductor, se întrerupe pentru un moment curentul de gaz.

7. Se răcește în curent de gaz reductor.

8. Se cântărește creuzetul cu cocsul brut.

Notațiuni:

A g = greutatea creuzetului gol.
B g = greutatea creuzetului cu cărbune.
C g = greutatea creuzetului cu cocs brut (după degajarea materiilor volatile).

Rezultat:

$$\text{Cocs brut} = \frac{C-B}{B-A} \cdot 100\ \%$$

$$\text{Cocs net} = \frac{C-B}{B-A} \cdot 100 - \text{cenușa}\ \%$$

$$\text{Materii volatile} = 100 - (\text{cocsul brut} + \text{umiditatea})\ \%$$

ANALIZA IMEDIATĂ

Determinarea umidității, cenușei și cocsului poartă numele de analiză imediată.

Rezultatele analizei imediate se prezintă în modul următor:

Umiditate	%	
Cenușe	%	Cocs brut . . . . . %
Cocs net	%	Materii combustibile %
Materii volatile	%	
	100,0 %	

SULFUL

Sulf combustibil = sulful care sub formă de bioxid de sulf sau, când este lipsă de oxigen, ca hidrogen sulfurat, sulf elementar, sulfură de carbon sau combinațiuni organice se degajează în gazele de ardere sau în produsele de distilare.

Sulful din cenuşe = sulful care sub formă de sulfaţi şi sulfuri rămâne în cenuşe după arderea cărbunelui.

Sulful total = sulful combustibil + sulful din cenuşe.

Determinarea sulfului total (metoda Eschka):

1. Intr'un creuzet de porţelan nesmălţuit fără să fi fost adus la greutate constantă, se cântăreşte aprox. 1 g (exact la 0,001 g) cărbune pulverizat.

2. Se adaugă şi se amestecă împreună 3 g amestec Eschka (reactiv 14). Şi apoi se acoperă cu un strat format din 1 g amestec Eschka.

3. Se calcinează creuzetul pe un bec Bunsen introducându-l în gaura unei bucăţi de asbest care se ţine înclinat pe flacără în scopul ca gazele de ardere sulfuroase din gazul de luminat să fie îndepărtate de gura creuzetului. Este preferabil să se calcineze creuzetul într'un cuptor cu mufă sau la un suflător cu benzină. Calcinarea durează trei ore.

4. După răcire se introduce creuzetul cu totul într'un pahar de sticlă în care se află acid clorhidric diluat (200 cmc apă + 10 cmc acid clorhidric concentrat).

5. Se adaugă câteva picături de apă de brom (reactiv 18) sau apă oxigenată.

6. Se fierbe până când nu se mai simte miros de brom. Prin aceste operaţiuni sulful a fost transformat în sulfaţi care se determină mai departe prin precipitare cu clorură de bariu în modul următor:

7. Se filtrează lichidul pentru a separa materiile nedisolvate.

8. Se spală filtrul cu apă caldă.

9. Se aduce la fierbere.

Se continuă cu operaţiunile 7 ÷ 14 dela determinarea sulfaţilor în apă (pag. 50).

Calculul:

A g = greutatea creuzetului gol.
B g = greutatea creuzetului cu cărbune.
a g = Ba SO_4 cântărit la ultima operaţie.

lg $\left.\begin{matrix} 0{,}1373 \\ \bar{1}{,}13782 \end{matrix}\right\}$ = factorul S/Ba SO_4 pentru transformarea Ba SO_4 în S.

Rezultatul:

$$\text{Sulf} = \frac{0{,}1373\ a}{B - A}\ 100\ \%$$

AZOTUL

Nu există încă o metodă precisă și ușoară pentru determinarea azotului în cărbune. In tehnică se întrebuințează metoda Kjeldahl care dă însă rezultate mai mici din cauză că o parte de azot se pierde în timpul reacțiunii.

Principiul metodei este trecerea combinațiilor de azot în amoniac prin acțiunea acidului sulfuric concentrat în prezența unor substanțe catalizante. Amoniacul astfel obținut este distilat și determinat prin titrare.

Determinarea (metoda Kjeldahl):

1. Se cântărește, de preferință pe o bucată de celuloid, aprox. 1 g (exact la 0,001 g) cărbune pulverizat.

2. Se toarnă cu precauțiune cărbunele într'un balon Kjeldahl (fig. 13) de 500 cmc îngrijind să nu rămână cărbune aderent pe gâtul balonului: este bine să se toarne cărbunele printr'un tub îndoit dintr'o hârtie lucioasă.

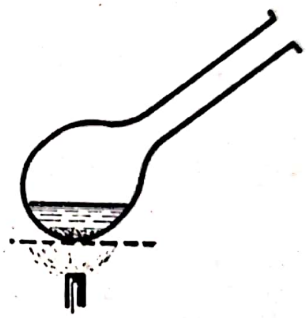


Fig. 13.

3. Se adaugă în balon:

20 cmc acid sulfuric concentrat și liber de azot (în caz de nesiguranță se încearcă printr'o probă oarbă)

10 g sulfat de potasiu uscat

o picătură de mercur.

4. Se încălzește la început cu flacără mică, pe o pânză de asbest, pentru degajarea vaporilor de apă.

5. Se mărește flacăra treptat și se continuă încălzirea până când conținutul balonului devine alb-gălbui însemnând că tot cărbunele a fost oxidat (3÷4 ore).

6. Se lasă să se răcească.

7. Se adaugă aprox. 100 cmc apă distilată.

8. Se aduce tot conținutul balonului Kjeldahl într'un balon de 500 cmc cu fund rotund, pentru distilare.

9. Se montează aparatul de distilare compus din balonul de distilare și refrigerent descendent, terminat cu un tub îndoit care intră până în fundul unui vas Erlenmayer de aprox. 500 cmc.

10. Se pune în vasul Erlenmayer 30 cmc acid sulfuric 0,1 *n* (reactiv 10) și câteva picături de Roșu de Congo (reactiv 68). Lichidul din Erlenmayer trebue să rămână în tot timpul distilării albastru. In caz că el tinde să se rosească se mai adaugă încă o cantitate măsurată de acid sulfuric 0,1 *n*.

11. In balonul de distilare se adaugă câteva bucăți de sticlă pentru a regula fierberea, câteva picături de Roșu de Congo (reactiv 68) și aprox. 300 cmc de hidrat de sodiu concentrat încât lichidul să fie puternic alcalin (indicatorul roșu). Adăugarea hidratului se face cât se poate de repede și se astupă apoi imediat balonul cu dopul pentru a evita pierderile de amoniac.

12. Se distilează până când aprox. 150 cmc de lichid au trecut din balonul de distilare în Erlenmayer.

13. Se titrează apoi excesul de acid sulfuric 0,1 *n* din Erlenmayer cu hidrat de potasiu 0,1 n (reactiv 43) până la virarea indicatorului în roșu.

Calcul :

A g = cărbune luat pentru determinare (operația 1).
a cmc = acid sulfuric 0,1 *n* pus în Erlenmayer (operația 10)
f_a = factorul acidului sulfuric 0,1 *n*.
b = cmc hidrat de potasiu 0,1 *n* cu care am titrat excesul de acid sulfuric (operația 13)
f_b = factorul hidratului de potasiu 0,1 *n*.

1 cmc acid sulfuric 0,1 n neutralizează amoniacul provenit din 1,4 mg azot.

af_a cmc = acid sulfuric 0,1 n total
bf_b cmc = hidrat de potasiu 0,1 *n* folosit pentru titrarea restului de acid sulfuric
$(af_a - bf_b)$ cmc = acid sulfuric 0,1 *n* neutralizat de amoniacul provenit din cărbune

$\frac{1,4}{100c}\left(af_a - bf_b\right)$ g = azot care dă amoniacul de mai sus.

Rezultat :

$$\text{Azot} = \frac{1,4}{1000} \cdot \frac{af_a - bf_b}{A} \cdot 100$$

$$= \frac{0,14}{A}\left(af_a - bf_b\right) \%$$

Se va compara acest rezultat cu cel obținut prin arderea cărbunelui în bomba calorimetrică (pag. 104).

ANALIZA ELEMENTARĂ

Carbonul, Hidrogenul, Oxigenul

Pentru determinarea carbonului, hidrogenului și oxigenului din cărbune se face o combustie în oxigen, analoagă celei întrebuințate pentru stabilirea compoziției substanțelor organice care conțin azot și sulf.

Pentru a evita erori grosolane, este necesar ca determinarea umidității (pag. 85) să se facă cu multă atenție.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatura este soba de combustie cu accesoriile ei.

Tubul de combustie de sticlă greu fuzibilă sau de porțelan cu diametrul de aprox. 18 mm și lungime 105 cm se umple în modul următor:

Dopul de cauciuc cu tubul de sticlă pentru introducerea oxigenului	2 cm
Loc gol pentru corăbioara cu substanță	52 »
Un dop de sită de cupru	3 »
Oxid de cupru (grăunți sau sârmă)	45 »
Un dop de sită de cupru (care trebue să ajungă în dreptul marginii sobei)	3 »
Grăunți de superoxid de plumb (PbO_2) pentru absorpția oxizilor de azot și bioxidului de sulf	10 »
Un dop de sită de cupru	3 »
Spațiu gol	5 »
Dopul de cauciuc cu tubul de sticlă pentru evacuarea gazelor	2 »
Lungimea totală a tubului	105 cm

Porțiunea conținând superoxid de plumb se află pe o baie de aer încălzită cu un bec de gaz astfel încât să aibe o temperatură de 150÷180° C. Baia de aer se face dintr'un cilindru de tablă care înconjoară această parte a tubului de combustie. In acest cilindru se pune și un termometru.

Capătul de intrare al tubului de combustie iese cu 12 cm afară din sobă.

Ambele capete sunt astupate cu dopuri de cauciuc prin care trece câte un tub de sticlă cu diametrul interior de 3 mm.

La capătul de intrare se face legătura cu rezervorul de oxigen sau mai bine cu o butelie de oțel cu oxigen comprimat care are un ventil pentru reducerea presiunii și o supapă hidraulică de siguranță (a se vedea pag. 135 și fig. 26). Inainte de a ajunge în tubul de combustie, oxigenul trece prin două sticle spălătoare cu acid sulfuric conc. care oprește vaporii de apă și care servește și pentru observarea debitului de gaz.

La capătul de ieșire al tubului de combustie se leagă aparatura de absorbție compusă din:

T_1 T_2 două tuburi U mici cu clorură de calciu (având deschiderile de sus astupate cu dopuri și sigilate cu ceară roșie sau, preferabil, cu dopuri șlefuite de sticlă).

T_3 tub Liebig cu hidrat de potasiu (reactiv 45) pentru absorbția bioxidului de carbon.

T_4 un tub U mic cu calce sodată pentru prinderea apei antrenate de gaz din tubul Liebig.

Deschiderile laterale ale tuburilor U vor fi ținute în permanență închise fie prin dopurile șlefuite fie prin câte o bucată de tub de cauciuc astupate cu câte o mică baghetă de sticlă.

Scanned with OKEN Scanner

Primul tub cu clorură de calciu are tubul lateral introdus chiar în dopul de cauciuc din capătul de ieșire al tubului de combustie;

Legăturile dintre tuburile de absorbție se fac cu bucăți scurte de cauciuc astfel încât tuburile să se atingă (sticlă pe sticlă).

Determinarea: 1. Dacă tubul de combustie este nou umplut se trece prin el timp de o oră un curent de oxigen (uscat prin acid sulfuric), soba fiind încălzită la aprox. 700°C.

2. Se lasă soba să se răcească.

3. Se calcinează corăbioara de porțelan.

4. Se lasă să se răcească în exicator.

5. Se cântărește în corăbioară aprox. 0,4 g (exact la 0,0001 g) cărbune mărunțit.

6. Se cântărește separat fiecare tub de absorbție (fiecare închis la capete cu bucățelele de tub de cauciuc și baghetele de sticlă; se va observa ca după combustie, la cântărire — operația 16 — fiecare tub să fie închis cu aceleași bucăți de cauciuc și aceleași baghete de sticlă).

7. Se montează tuburile de absorbție la soba de combustie, în ordinea arătată anterior.

8. Se verifică dacă aparatul este etanș: se dă cu precauțiune drumul la oxigen până când presiunea în aparatură crește aprox. 5 cm; se închide curentul de gaz și se observă câtva timp dacă presiunea se menține.

9. Cu ajutorul unui cârlig de sârmă care apoi este imediat scos afară, se introduce corăbioara cu cărbunele în tubul de combustie până aproape de primul dop de pânză de cupru.

10. Se dă drumul la oxigen potrivind să treacă 2 ÷ 3 bule pe secundă.

11. Se încălzește partea sobei de combustie corespunzătoare porțiunii din tubul de combustie conținând oxidul de cupru, până la aprox. 700°C.

12. Acum se începe încălzirea și în partea anterioară a tubului. Incălzirea se face treptat atât în ce privește ridicarea temperaturii cât și înaintarea încălzirii în spre locul unde se găsește corăbioara.

Aceasta se obține aprinzând progresiv becurile de gaz sau, la sobele electrice, apropiind treptat partea din sobă care corespunde corăbioarei de cea care corespunde oxidului de cupru.

13. După ce substanța a ars (se constată prin observarea tubului de sticlă dela ieșirea gazelor din tubul de combustie) se continuă încălzirea, mărind viteza oxigenului, încă o jumătate de oră.

14. Dacă se observă că vaporii de apă proveniți din arderea substanței se condensează la extremitatea tubului de combustie, se ajută volatilizarea lor plimbând la distanță o flacără.

Porțiunea din tub unde se găsește superoxidul de plumb se menține tot timpul determinării la 150 ÷ 180° (se măsoară cu un termometru).

15. Se oprește acum încălzirea sobei lăsând-o să se răcească fără a opri însă curentul de oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

16. După răcire, se desfac tuburile de absorbție, se închid cu aceleași bucăți de cauciuc și baghete de sticlă (cum au fost la operația 6), se țin 15 minute în exicator și se cântăresc separat.

17. Combustia este bine condusă când greutatea tuburilor T_2 și T_4 de absorbție nu a crescut mai mult ca 0,002 g.

18. Se cântărește de asemenea și corăbioara pentru a face comparație între cenușa determinată prin arderea cărbunelui în aer, cea găsită aici prin ardere în curent slab de oxigen sau cea rezultată din arderea explosivă din bomba calorimetrică (pag. 101).

Calcul:

A g = cărbune cântărit în corăbioară (operația 5).
H_2O % = umiditatea cărbunelui determinată (pag. 92).
t_1 g = diferența de greutate între cele două cântăriri ale tubului T_1 pentru reținerea vaporilor de apă.
t_2 g = idem tubul T_2 pentru controlul reținerii vaporilor de apă.
t_3 g = idem tubul T_3 (Liebig) pentru reținerea bioxidului de carbon.
t_4 g = idem tubul T_4 pentru controlul reținerii bioxidului de carbon.

a) *Hidrogenul.* Cantitatea de apă $t_1 + t_2$ găsită în tuburile T_1 și T_2 provine din cea existentă în cărbune sub formă de umiditate plus cea formată prin arderea hidrogenului în oxigen.

Rezultă deci:

$$\text{Hidrogen} = \left[\left(100\,\frac{t_1 + t_2}{A}\right) - H_2O\right]\frac{2.0016}{18.0016}\,\% = \frac{1}{9}\left[\frac{100\,(t_1 + t_2)}{A} - H_2O\right]\%$$

b) *Carbonul.* Bioxidul de carbon $(t_3 + t_4)$ găsit în tuburile T_3 și T_4 provine din arderea carbonului din cărbune în atmosfera de oxigen. Pentru a afla carbonul % în cărbune va trebui să transformăm bioxidul de carbon $(t_3 + t_4)$ în valoarea echivalentă de carbon și să raportăm %.

$$\text{Carbon} = \frac{100\,(t_3 + t_4)}{A} \cdot \frac{12}{44}\,\% = 27{,}27\,\frac{t_3 + t_4}{A}\,\% \qquad (72)$$

c) *Oxigenul.* Oxigenul din cărbune se determină ca și în analiza materiilor organice prin diferență.

$$\text{Oxigenul} = 100 - (H_2O + \text{cenușe} + H + C + S + N)\,\% \qquad (73)$$

Unde H_2O, H, C, S, N, sunt procentele elementelor respective în cărbune.

d) *Hidrogenul disponibil.*

$$H_{\text{disp.}} = \left(H - \frac{O}{8}\right)\%. \qquad (74)$$

ANALIZA ELEMENTARĂ

Analiza elementară cuprinde determinarea hidrogenului, carbonului, oxigenului, sulfului și azotului.

Rezultatul se dă sub forma următoare:

Umiditate	%
Cenușe	%
Carbon	%
Hidrogen	%
Oxigen	%
Sulf	%
Azot	%
	100,0 %

PUTEREA CALORIFICĂ

Puterea calorifică a unui combustibil este numărul de calorii mari produse prin arderea unui kilogram de combustibil solid sau lichid.

Distingem:

Puterea calorifică superioară, Q_s: când produsele de ardere sunt la temperatură de sub 100°C (apa din gazele de ardere este condensată).

Puterea calorifică inferioară, Q_i: când produsele de ardere sunt la temperatură de peste 100°C (apa în stare de vapori).

In practica industrială interesează mai cu seamă puterea calorifică inferioară — pentrucă în arderile obișnuite gazele ies pe coș la aprox. 200° C pe când determinările obișnuite în calorimetrele curente dau puterea calorifică superioară pentrucă temperatura calorimetrului nu crește după ardere decât cu aprox. 1° C peste temperatura camerei.

Trecerea dela puterea calorifică superioară determinată experimental, la cea inferioară cerută de practică, se poate face prin calcul dacă se cunoaște analiza elementară a combustibilului (hidrogenul și umiditatea), scăzând din puterea calorifică superioară, căldura dată prin condensarea apei din gazele de ardere:

Notațiuni:

Q_s Cal/kg = puterea calorifică superioară
Q_i Cal/kg = puterea calorifică inferioară
q Cal/kg = căldura dată prin condensarea vaporilor și aducerea lor la temp. camerei
W kg = apă condensată din gazele de ardere provenite dintr'un kg de cărbune.

H_2O % = umiditatea cărbunelui
C % = conținutul în carbon al combustibilului
H % = conținutul în hidrogen al combustibilului
O % = conținutul în oxigen al combustibilului
S_c % = conținutul în sulf combustibil.

Din cele arătate mai sus rezultă:

$$Q_i = Q_s - q\,W \tag{75}$$

W este format din:
apa provenită din umiditatea combustibilului și din
apa provenită prin arderea hidrogenului din combustibil.

100 g combustibil au H_2O g umiditate sau $0{,}010 \cdot H_2O$ kg umiditate pe kg de combustibil.

100 g combustibil au H g hidrogen care produce 9 H g apă sau (0,090 H) kg apă pentru 1 kg combustibil.

Deci: $$W = \frac{1}{100}(H_2O + 9\,H) \text{ kg apă/kg combustibil} \tag{76}$$

q este format din:

Căldura de condensare a apei la 100° C	538 cal.
Căldura de răcire dela 100 la 20° C	80 »
Total q =	618 cal.

In practică se ia rotund $q = 600$ cal.
Ecuația (75) devine

$$Q_i = Q_s - 6\,(H_2O + 9\,H) \tag{77}$$

In locul acestei formule care presupune cunoscută analiza elementară se găsesc diferite formule empirice care însă se aplică numai la varietăți de combustibili asemănătoare între ele.

Determinarea puterii calorifice a combustibililor, prin calcul

Se poate determina direct, dar cu aproximație (1% pentru antracit și 3% pentru cărbunele brun) puterea calorifică superioară și inferioară pe baza analizei combustibilului. Aproximația acestor formule semiempirice (Dulong, Verbandsformel, etc.) provine mai cu seamă din necunoașterea combinațiilor în care se găsesc elementele combustibilului.

Puterea calorifică inferioară (Verbandsformel):

$$Q_i = 81\,C + 290\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25\,S_c - 6\,H_2O \tag{78}$$

Puterea calorifică superioară:

$$Q_s = 81\ C + 344\left(H - \frac{C}{8}\right) + 25\ S_c \qquad (79)$$

$\left(H - \frac{O}{8}\right)$ reprezintă «hidrogenul disponibil».

Determinarea puterii calorifice a combustibililor solizi și lichizi cu calorimetrul Berthelot — Mahler

Cu calorimetrul Berthelot — Mahler se determină puterea calorifică superioară la combustibilii solizi și lichizi.

Principiul determinării: o anumită cantitate de combustibil este arsă în oxigen. Căldura desvoltată încălzește calorimetrul cu apa din el. Prin măsurarea precisă a ridicării de temperatură și prin cunoașterea căldurii specifice globale a calorimetrului se poate calcula puterea calorifică superioară a combustibilului.

Aparatul (fig. 14)

Un vas cilindric cu pereții dubli, servește ca manta izolatoare de temperatură. Spațiul circular între pereți este plin cu apă. Tot în același scop mantaua calorimetrului este de obiceiu învelită cu pâslă.

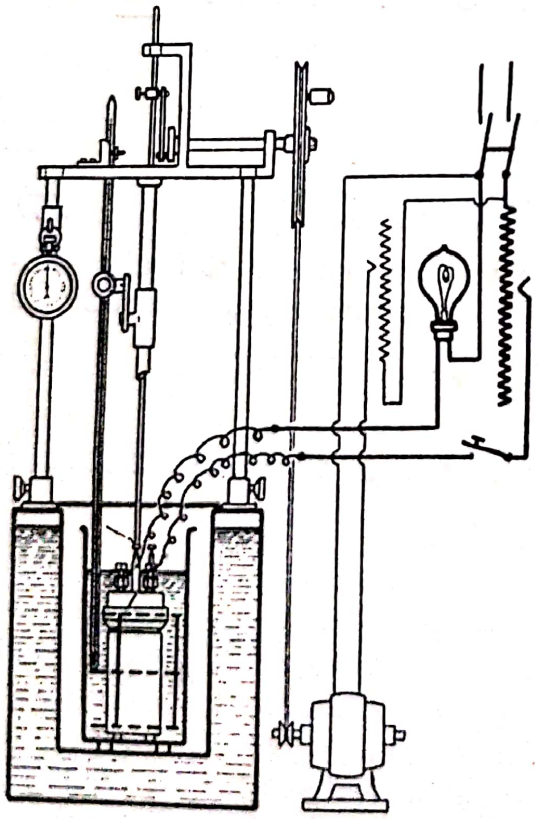


Fig. 14.

In interiorul mantalei izolatoare se găsește vasul calorimetric de tablă nichelată. Intre cele două vase rămâne un spațiu izolator, de aer. In vasul calorimetric se introduce: bomba calorimetrică, agitatorul și termometrul.

Bomba calorimetrică (fig. 15) este un vas cilindric de aprox. 300 cmc cu pereți groși de oțel inoxidabil și rezistent la acizi (V_2A).

Capacul se înșurubează la bombă, iar etanșeitatea este asigurată cu o garnitură de plumb cu 5% antimoniu. Capacul este prevăzut cu:

a) un ventil pentru introducerea oxigenului și care comunică cu un tub metalic ce ajunge până aproape de fundul bombei;

b) o bornă izolată față de masa bombei și prelungită în interiorul bombei cu o sârmă;

c) un ventil fin pentru eliminarea gazelor din bombă.

Intre sârma bornei centrale și tubul primului ventil, care se leagă cu celălalt conductor electric, se fixează creuzetul care conține substanța de cercetat și se leagă spirala de fer care face aprinderea substanței.

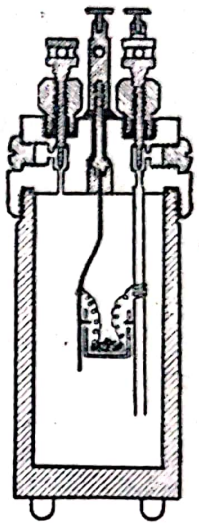


Fig. 15.

Agitatorul servește la amestecarea apei în vasul calorimetric pentru uniformizarea temperaturii. El este pus în mișcare de un motoraș electric cu viteză reglabilă printr'o rezistență.

Termometrul calorimetric este gradat în sutimi de grad cu posibilitatea să se poată aprecia cu o lupă miimea de grad.

Aprinderea substanței se face printr'o spirală de fier montată într'un circuit electric în serie cu: un contact electric cu pârghie, o rezistență reglabilă și un bec electric care indică dacă și cât timp s'a făcut aprinderea.

Bomba calorimetrică automată. Bomba calorimetrică descrisă mai sus prezintă inconvenientul important de a răsufla după mai multe determinări; strângerea mai puternică sau schimbarea garniturii sunt neplăcute și de cele mai multe ori nu remediază definitiv inconvenientul. De câțiva ani se construesc bombe calorimetrice care nu trebuesc strânse înainte de introducerea oxigenului: etanșeizarea se face tocmai prin presiunea gazului din interior iar desfacerea lor se face foarte ușor după ce gazul a fost evacuat. Inchiderea ventilului după introducerea oxigenului se face de asemenea automat.

Determinarea. 1. Se controlează ca temperatura apei din mantaua calorimetrului să fie, cu aproximație de un grad, egală cu temperatura camerei în care se lucrează, și în același timp, cu aproximație de maximum două grade, egală cu temperatura la care s'a determinat echivalentul în apă al calorimetrului (pag. 106).

2. Se cântărește în creuzetul de cuarț al calorimetrului o cantitate de combustibil astfel încât temperatura finală a determinării să fie cu aprox. 1,5÷2,0 °C superioară celei inițiale. Creuzetul este în prealabil calcinat și răcit. Cântărirea se face cu precizie de 0,0001 g.

3. Este preferabil să se facă din combustibil o pastilă presată la presa specială a calorimetrului și care conține înăuntru și sârma de fier pentru aprindere. In aceste cazuri se procedează în modul următor:

a) Se taie și se cântărește aprox. 13 cm de sârmă specială pentru aprindere;

b) Se introduce în matrița presei prin partea inferioară o porțiune (aprox. 1 cm) din sârma îndoită iar prin partea superioară o cantitate de cărbune (care să îndeplinească condiția arătată la operația 2 de mai sus);

c) Se presează și se scoate pastila din presă;

d) Se cântărește pastila în creuzetul de cuarț.

4. Apa din vasul calorimetric trebue să îndeplinească următoarele condițiuni:

să aibe greutatea prescrisă în instrucțiunile fiecărui calorimetru (de ex. 2500 g) și — natural — egală cu cea luată când s'a determinat echivalentul în apă al calorimetrului (pag. 106); apa din vasul calorimetric trebue să acopere bomba până sub borne;

să aibe temperatura cu 1° C mai mică decât cea din mantaua calorimetrului.

Prepararea apei ca să îndeplinească aceste condițiuni se face repede în modul următor:

a) Se ia în vasul calorimetric o cantitate oarecare (mai mare) de apă;

b) Se adaugă apă caldă până când amestecând cu un termometru ajunge la temperatura voită;

c) Se pune vasul cu apa pe o balanță (precizie 0,5 g) și se echilibrează pentru greutatea necesară (nu se va uita taraua vasului);

d) Se scoate apa cu o pipetă, până la echilibrare.

5. Se introduce vasul calorimetric cu apă în mantaua calorimetrului.

6. Se prepară bomba:

a) Se taie și se cântărește (dacă se lucrează cu pastile — operația 3 — se trece direct la punctul 6 b) aprox. 13 cm sârmă de fier specială (unele sârme au căldura de ardere cunoscută: de ex. o calorie de fiecare centimetru). Cu această sârmă se face o spirală pe un ac de cusut;

b) Se leagă această spirală de sârma bornei centrale și de tubul ventilului prin care intră oxigenul. Legarea trebue să fie bine făcută astfel încât contactul electric să fie asigurat;

c) Se întinde spirala în jos astfel ca o parte din ea să intre în praful de cărbune sau în combustibilul lichid din creuzet;

d) Se introduce în bombă 10 cmc apă distilată;

e) Se înșurubează capacul bombei strângându-l bine cu cheia specială;

f) Se desface ventilul pentru intrarea oxigenului și se închide cel de ieșire;

g) Se înșurubează tubul care aduce oxigenul comprimat din butelia de oxigen. Un manometru montat pe tub între butelie și bombă arată presiunea din bombă;

h) Se deschide încet ventilul buteliei cu oxigen și se lasă să se ridice presiunea arătată de manometru până la 25 atm. In acest moment se închide întâi ventilul buteliei de oxigen și apoi cel dela bomba calorimetrică. Amintim că toate ventilele și piesele care vin în contact cu oxigenul comprimat nu trebue să aibă urme de materii grase uleiu, unsoare etc., care produc explozii;

i) Se înșurubează șurubul lateral care astupă intrarea oxigenului;

Scanned with OKEN Scanner

j) Se leagă conductorii electrici de aprindere la cele două borne ale bombei (borna centrală și cea a ventilului pentru introducerea oxigenului).

7. Se introduce bomba în vasul calorimetric și se observă ca bomba să nu răsufle (nu trebue să iasă de loc bule de gaz care, destinzându-se la ieșire dela 25 atm., se răcește și falsifică astfel rezultatele).

8. Se montează agitatorul astfel ca în mișcarea sa să nu atingă bomba, vasul calorimetric sau termometrul.

9. Se așează termometrul introducându-l în apa vasului calorimetric până la începutul scării gradate.

10. Se așează capacul calorimetrului.

11. Se dă drumul la agitator care trebue să facă aprox. 60 ture pe minut.

12. Se așteaptă 10 minute pentru ca să se stabilească un echilibru între diferitele temperaturi ale elementelor din calorimetru.

Măsurătorile se fac în trei perioade:

13. *Perioada anterioară* are de scop urmărirea regimului de creștere al temperaturilor. Din momentul când observând termometrul calorimetric temperatura apei calorimetrului începe să crească uniform, se fac 6 citiri (5 minute) din minut în minut, observând și notând temperaturile până la miimea de grad.

14. *Perioada principală*. In momentul când s'a făcut ultima citire a perioadei anterioare (care este și prima citire a perioadei principale) se face aprinderea combustibilului închizând întrerupătorul electric. Lampa montată în circuitul întrerupătorului și al spiralei de aprindere, luminează un moment și apoi se stinge arătând că spirala a ars. Se continuă citirile din minut în minut până când temperatura atinge un maxim. Perioada principală durează $6 \div 8$ minute. Din cauza ridicării repezi a temperaturii în primele minute ale perioadei principale este suficient să se noteze primele temperaturi numai cu una sau două zecimale.

15. *Perioada posterioară* are de scop urmărirea regimului de scădere al temperaturilor. Se notează încă odată temperatura maximă obținută la sfârșitul perioadei principale care formează și începutul perioadei posterioare și se continuă citind iar timp de 5 minute temperaturile din minut în minut.

Citirile din perioada principală dau diferența între temperatura inițială și cea finală iar citirile din perioada anterioară și cea posterioară servesc pentru corectarea acestei diferențe de temperatură pentru a înlătura influențele exterioare.

16. Se demontează calorimetrul scoțând capacul, termometrul, agitatorul și bomba.

17. Se desface încet ventilul bombei (tot cel prin care s'a introdus oxigenul) pentru evacuarea gazelor.

18. Se deșurubează capacul bombei și se verifică dacă a mai rămas cărbune nears (creuzetul se usucă în etuvă și prin cântărire se poate determina cenușa combustibilului ars în oxigen).

Scanned with OKEN Scanner

19. Se toarnă cei 10 cmc apă din bomba calorimetrică într'un pahar de 200 cmc. In această soluție se va determina sulful și azotul (pag. 104). Această determinare servește și pentru corectarea erorii de căldură dată prin dizolvarea oxizilor de azot și de sulf în apa din bombă.

Notațiuni :

t_a ° C = temperatura medie în perioada anterioară
Δ_a ° C = creșterea medie de temperatură în perioada anterioară
t_i ° C = temperatura (inițială) în momentul aprinderii.
t_f ° C = temperatura finală în perioada principală [1])
$\sum_1^{n-1} t$ ° C = suma temperaturilor citite în perioada principală afară de temperatura citită la minutul o și n.
n mm = durata în minute a perioadei principale
t_p ° C = temperatura medie în perioada posterioară
Δ_p ° C = descreșterea medie de temperatură în perioada posterioară.
Celelalte notațiuni sunt explicate în formularul care urmează.

Formular pentru determinare

Date asupra cărbunelui :

1. Felul cărbunelui și proveniența: . . . . . .
2. Data luării probei: . . . . . .
3. Amănunte asupra luării probei, ambalajului, etc. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .

4. Mențiune dacă proba analizată a fost prealabil uscată în aer: da sau nu și în cazul afirmativ:
5. Pierderea de apă prin uscare în aer, față de greutatea inițială a cărbunelui brut . . . . . $U =$ 8,8 %
6. Hidrogen conținut în cărbunele analizat . . $H =$ 4,6 %
7. Umiditate conținută în cărbunele analizat . $H_2O =$ 12,3 %

Date asupra determinării

8. Cărbune cântărit pentru determinare . . . . $G =$ 0,6525 g
9. Greutatea apei din vasul calorimetric . . . . . 2500 g
10. Greutatea apei pusă în bomba calorimetrului . . . . 10 g

[1]) In mod riguros, sfârșitul perioadei principale nu coincide totdeauna cu temperatura maximă; mai exact sfârșitul acestei perioade se determină prin încercări până când creșterea de temperatură corectată (după punctul 16 pag. 103) nu mai este influențată de prelungirea perioadei principale. Pentru a putea face acest calcul este bine să se continue notarea temperaturilor și după trecerea celor 5 minute de la atingerea temperaturii maxime.

Scanned with OKEN Scanner

11. Echivalentul în apă al calorimetrului[1]) . . $E =$ 453 g
12. Total apă (9) + (10) + (11) . . . . . $A =$ 2963 g
13. Sârmă arsă[2]) 9 cm corespunzând la . . . $b_s =$ 9 cal.
14. Căldura desvoltată prin formarea și dizolvarea acizilor[3]) . . . . . $b_a =$ 15 cal.

15. Regimul temperaturilor în perioada:

Minute	Anterioară		Principală		Posterioară	
0	$t_a = 21{,}350$	21,345	$t_i =$	21,356	$t_p = 22{,}865$	22,868 >1
1		21,347 >2		21,670		22,867 >1
2		21,349 >2		22,600		22,866 >2
3		21,351 >2		22,750		22,864 >2
4		21,354 >3		22,830		22,862 >2
5		21,356 >2		22,865		22,860 >2
6	$\Delta_a = 0{,}0022$		$\sum_1^{n-1} t = 135{,}583$	22,868	$\Delta_p = 0{,}0016$	(22,858)
7=n			$t_f =$	22,868		(22,855)

Calculul puterii calorifice după formula Regnault-Pfaundler:

$$15.\quad F = n - \frac{1}{t_p - t_a}\left(\sum_1^{n-1} t + \frac{t_i + t_f}{2} - n\,.\,t_a\right) \tag{80}$$

$$= 7 - \frac{1}{22{,}865 - 21{,}350}\left(135{,}585 + \frac{21{,}356 + 22{,}868}{2} - 7 \times 21{,}350\right) = 1{,}56$$

$$16.\quad c = n\,\Delta p - F\,(\Delta_a - \Delta_p) \tag{81}$$

$$= 7 \times 0{,}0015 - 1{,}56\,(0{,}0022 + 0{,}0015) = 0{,}005$$

17. Creșterea de temperatură corectată:

$$\Delta t = t_f - t_i + c \tag{82}$$

$$= 22{,}868 - 21{,}356 + 0{,}005 = 1{,}517^\circ\,\mathrm{C}$$

18. Puterea calorifică superioară a cărbunelui analizat

$$Q_s = \frac{A\,\Delta t - (b_s + b_a)}{G} \tag{83}$$

$$= \frac{2963 \times 1{,}517 - (9 + 15)}{0{,}6525} = 6852 \text{ cal/g sau Cal/kg}$$

[1]) A se vedea determinarea la pag. 106.
[2]) Dacă nu se cunoaște căldura de ardere a sârmei pe centimetru se determină, prin diferență, greutatea fierului ars și se socotește 1,6 cal/mg.
[3]) A se vedea determinarea la pag. 104.

Scanned with OKEN Scanner

19. Puterea calorifică inferioară a cărbunelui analizat:

$$Q_i = Q_s - 6\,(H_2O + 9\,H)$$
$$= 6852 - 6\,(12{,}3 + 9 \times 4{,}6) = 6530 \text{ cal/g sau Cal/kg}$$

20. Puterea calorifică superioară a cărbunelui brut

$$Q'_s = \frac{100 - U}{100} Q_s \qquad (84)$$
$$= \frac{100 - 8{,}8}{100}\, 6852 = 6249 \text{ cal/g sau Cal/kg}$$

21. Puterea calorifică inferioară a cărbunelui brut

$$Q'_i = \frac{100 - U}{100} Q_i - 6\,U = \qquad (85)$$
$$= \frac{100 - 8{,}8}{100}\, 6530 - 6 \times 8{,}8 = 5903 \text{ cal/g sau Cal/kg}$$

Corecțiuni pentru formarea acidului sulfuric și azotic.

Sulful și azotul din cărbune ard în atmosfera de oxigen, iar produsele de ardere se dizolvă în apă după formulele:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O = H_2SO_4 \text{ (diluat)} + 71.800 \text{ cal.} \qquad (86)$$
$$2\,NO + \tfrac{3}{2}\,O_2 + H_2O = 2\,HNO_3 \text{ (diluat)} + 28.600 \text{ cal.} \qquad (87)$$

Rezultă că pentru

1 cmc acid sulfuric 0,1 *n* se desvoltă 3,59 cal.
1 cmc acid azotic 0,1 *n* se desvoltă 1,43 cal.

Această căldură nu se desvoltă în arderea normală a cărbunelui în aer; ea va trebui deci scăzută din căldura obținută prin arderea cărbunelui în bomba calorimetrică.

Determinarea acidului sulfuric și azotic rezultați din ardere se face în modul următor:

20. Cei 10 cmc apă cari au fost puși (operația 6 *d*) în bomba calorimetrică și apoi (operația 19) turnați într'un pahar de 200 cmc sunt aduși la fierbere pentru îndepărtarea acidului carbonic.

21. Se titrează cu hidrat de bariu 0,1 *n* (reactiv 41) în prezența fenolftaleinei (reactivul 38) ca indicator până la apariția colorii roz. Prin această titrare se determină numărul de cmc 0,1 *n* de acid sulfuric plus acid azotic. Se formează sulfat de bariu insolubil și azotat de bariu solubil

$$H_2SO_4 + Ba\,(OH)_2 = 2\,H_2O + Ba\,SO_4 \text{ (insolubil)} \qquad (88)$$
$$2\,HNO_3 + Ba\,(OH)_2 = 2\,H_2O + Ba\,(NO_3)_2 \text{ (solubil)} \qquad (89)$$

22. Se adaugă 20 cmc carbonat de sodiu 0,1 *n* (reactiv 27). Din această cantitate de soluție se întrebuințează o parte pentru precipitarea azotatului de bariu sub formă de carbonat de bariu iar restul rămâne în exces.

$$Ba\ (NO_3)_2 + Na_2\ CO_3 = 2\ Na\ NO_3 + Ba\ CO_3 \text{ (insolubil)} \quad (90)$$

23. Se filtrează: în filtru rămâne precipitatul de carbonat de bariu iar în filtrat trece excesul de carbonat de sodiu.

24. Se titrează filtratul cu acid clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5), în prezența metilorange-ului (reactiv 57) ca indicator, până la roșu.

Calcul:

G g = combustibil cântărit (operația 2).
$N_{H_2SO_4}$ cmc = acid sulfuric 0,1 *n* în apa din bombă
N_{HNO_3} cmc = acid azotic 0,1 *n* în apa din bombă
n_1 cmc = hidrat de bariu 0,1 *n* (operația 21)
n_2=20 cmc = carbonat de sodiu 0,1 *n* (operația 22)
n_3 cmc = acid clorhidric 0,1 *n* (operația 24)
f_1, f_2, f_3 = factorii respectivi pentru n_1, n_2, n_3
q cal = căldura dată prin formarea și dizolvarea acidului sulfuric și azotic pentru 1 g combustibil.

Din ultima titrare (operația 24) găsim că s'a întrebuințat pentru precipitarea azotatului de bariu corespunzător acidului azotic inițial $(20\ f_2 - n_3\ f_3)$ cmc carbonat de sodiu 0,1 *n*.

Rezultă de aici cantitatea de acid azotic căutată

$$N_{HNO_3} = (20\ f_2 - n_3\ f_3) \text{ cmc } 0{,}1\ n$$

In operația 21 am titrat cu hidrat de bariu suma acizilor căutați:

$$N_{H_2SO_4} + N_{HNO_3} = n_1\ f_1 \text{ cmc } 0{,}1\ n$$

De unde

$$N_{H_2SO_4} = n_1\ f_1 - (20\ f_2 - n_3\ f_3) \text{ cmc } 0{,}1\ n$$

Din ecuațiile (86) și (87) rezultă căldura produsă prin formarea și dizolvarea acidului sulfuric și azotic pentru 1 g combustibil:

$$q = \frac{1}{G}\ (1{,}43\ N_{HNO_3} + 3{,}59\ N_{H_2SO_4}) \text{ cal} \quad (91)$$

Combustibili lichizi.

Tot cu calorimetrul Berthelot-Mahler se poate determina și puterea calorifică superioară a combustibililor lichizi greu volatili: păcură, uleiuri, motorină. Pentru cei ușor volatili se întrebuințează calorimetrul Junkers (pag. 106).

Determinarea este identică cu cea pentru cărbuni.

Echivalentul în apă al calorimetrului.

Înțelegem prin echivalentul în apă al calorimetrului cantitatea de apă dată de formula

$$E = \Sigma\, c\, g \qquad (92)$$

în care c = căldura specifică
g = greutatea
Suma se ia pentru toate elementele calorimetrului care iau căldura dată prin arderea combustibilului (afară de apa din vasul calorimetrului) și anume: bomba, agitatorul, termometrul, vasul calorimetric.

Practic, determinarea acestei valori de care, cum am văzut, avem nevoie în calculul puterii calorifice, se face experimental repetându-se cu o substanță a cărei putere calorifică este precis cunoscută, operațiunile pentru găsirea puterii calorifice; în calculele arătate la pag. 103 singura necunoscută este atunci E — în loc de puterea calorifică — și se poate deci găsi cu ușurință.

Substanțele care se întrebuințează pentru determinarea și verificarea echivalentului în apa al calorimetrului sunt special preparate în acest scop (E. Merck-Darmstadt). Astfel sunt:

Zahărul de trestie cu 3952 cal/g
Acidul benzoic cu 6325 cal/g
Acidul salicilic cu 5269 cal/g

La determinarea echivalentului în apă al calorimetrului trebue să se observe aceleași condițiuni ca la determinarea puterii calorifice. In special se va lua o cantitate de substanță cu putere calorifică cunoscută astfel încât creșterea de temperatură prin arderea substanței în calorimetru să fie aprox. egală cu cea dela determinările obișnuite. In vasul calorimetric se va lua mereu aceiași cantitate de apă.

Se fac mai multe determinări și se ia media.

Observație importantă: Oxigenul întrebuințat în determinările calorimetrice trebue să fie absolut liber de hidrogen, să fie adică obținut prin lichefacerea aerului iar nu prin electroliza apei. Altfel rezultatele sunt complect denaturate prin căldura dată de arderea hidrogenului.

DETERMINAREA PUTERII CALORIFICE A COMBUSTIBILILOR GAZOȘI ȘI LICHIZI CU CALORIMETRUL JUNKERS

Cu acest calorimetru se determină puterea calorifică superioară și inferioară a combustibililor gazoși și lichizi.

Principiul determinării: Căldura dată prin arderea unei cantități de gaz sau lichid într'un bec este luată de un curent continuu de apă a cărei greutate și creștere de temperatură se măsoară.

$$Q_s\, G = P\ (t_f - t_i) \qquad (93)$$

In care:

Q_s cal/litru = puterea calorifică superioară a combustibilului gazos resp. cal/g puterea calorifică superioară a combustibilului lichid

Q_i cal/litru = resp. cal/g puterea calorifică inferioară

G litri = gaz resp. g lichid

P g sau cmc = greutatea sau volumul apei care trece prin calorimetru în timpul când este arsă cantitatea G de gaz sau lichid

t_f °C = temperatura finală a apei la eșirea din calorimetru

t_i °C = temperatura inițială a apei la intrarea în calorimetru.

Puterea calorifică superioară: din cauză că temperatura de eșire a gazelor arse din calorimetru este aprox. egală cu temperatura camerii, se obține din formula 93 puterea calorifică superioară a gazului sau lichidului.

Puterea calorifică inferioară. Intru cât se poate capta apă condensată în timpul arderii, calorimetrul Junkers permite și determinarea directă a puterii calorifice inferioare:

Presupunând că se culeg a cmc apă în timpul arderii a 60 litri de gaz, rezultă că această apă a pus în libertate prin condensare (pag. 97) 0,6 a Cal. sau

$$\frac{0{,}6 \cdot a \cdot 1000}{60} = 10\ a \text{ cal/litru sau Cal/mc}$$

$$Q_i = Q_s - 10\ a \qquad (94)$$

Aparatul. Calorimetrul Junkers se compune din:

Contorul de gaz

Dispozitivul pentru etalonarea și verificarea contorului

Aparatul pentru uniformizarea presiunii gazului

Calorimetrul propriu zis

Cilindrul de sticlă și găleata pentru prins apa din calorimetru

Balanța pentru cântărit apa

Lampa pentru ars combustibilii lichizi

Balanța pentru determinări calorimetrice la combustibili lichizi.

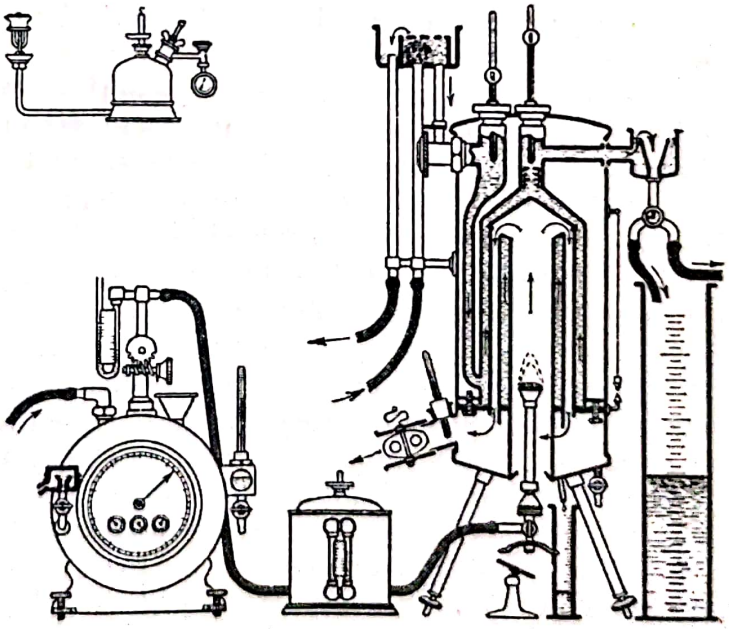


Fig. 16.

Calorimetrul propriu zis este format dintr'un vas cilindric de tablă

nichelată. La partea inferioară se fixează un bec (analog becurilor Bunsen) care arde gazul măsurat de contor și trecut prin regulatorul de presiune pentru uniformizarea debitului. Aerul primar necesar arderii se regulează ca la becurile Bunsen normale. Gazele de combustie se ridică în sus coboară apoi prin canale concentrice, și sunt evacuate printr'o deschidere laterală prevăzută cu o clapă și un termometru. Apa rece curge în jurul canalelor de gaz în contra-curent cu gazele de ardere asigurând astfel o răcire completă a lor. Pentru a avea un debit cât mai uniform, apa intră în calorimetru printr'un dispozitiv de nivel constant: apa rece ajunge într'un vas de unde excesul este evacuat printr'un prea plin iar restul, potrivit cu un robinet, este admis în canalele calorimetrului după ce i se ia temperatura cu termometrul de intrare gradat în zecimi de grad cu posibilitatea de a aprecia printr'o lupă și sutimile de grad. Inainte de eșire se ia din nou temperatura apei cu termometrul de eșire identic cu cel de intrare. La eșire un robinet cu trei căi permite evacuarea apei calde fie direct la canal fie într'o eprubetă sau găleata unde poate fi măsurată sau cântărită.

Apa condensată prin răcirea gazelor de ardere, poate fi prinsă și măsurată într'un cilindru de sticlă. Ea servește pentru deducerea puterii calorifice inferioare.

Determinarea.

1. *Prepararea contorului de gaz. a)* Se așează contorul orizontal, cu ajutorul nivelei sferice, prin învârtirea șuruburilor care îl susțin.

b) Se așează, suflând prin tubul de intrare, indicatorul contorului la semnul 5 litri.

c) Se umple controlul cu apă turnând prin pâlnia contorului și se astupă apoi cu dopul său.

d) Se verifică nivelul apei în calorimetru deschizându-se prea plinul din stânga contorului: meniscul trebue să fie absolut plan (nu concav sau convex). Se corectează nivelul apei adăugând apă prin pâlnie sau evacuând excesul prin robinetul din dreapta care are și un vizor pentru nivelul apei.

2. *Etalonarea contorului.* Dispozitivul de etalonare este format dintr'un balon de sticlă care funcționează ca un stropitor răsturnat: robinetul de apă în comunicație cu partea inferioară a balonului este în legătură printr'un tub de cauciuc cu un vas de nivel plin cu apă; un al doilea robinet cu trei căi comunică printr'un tub de sticlă cu partea superioară a balonului: acest robinet servește pentru introducerea aerului din contor în balonul de etalonare sau evacuarea din acesta în atmosferă. Balonul are sus și jos câte un semn care mărginesc exact un litru.

Etalonarea contorului se face de preferință aspirând, cu balonul de etalonare, aer din atmosferă prin contor.

Atât apa din contor cât și cea din balonul de etalonare trebue să fie la aceiași temperatură.

a) Se face legătura cu un tub de cauciuc între eșirea gazului din contor și robinetul de aer al vasului de etalonare;

Scanned with OKEN Scanner

b) Se pune robinetul de aer în legătură cu atmosfera;
c) Se umple balonul cu apă, deschizând robinetul de apă și ridicând vasul de nivel, până exact la semnul superior indicat pe balon;
d) Se închide robinetul de apă;
e) Se coboară vasul de nivel;
f) Se notează exact poziția indicatorului contorului (este preferabil să fie exact la 5 litri);
g) Se deschide robinetul de aer al aparatului de etalonare lăsând aerul care trece prin contor să se adune în balonul de etalonare;
h) Se deschide și robinetul de apă;
i) Se lasă să curgă apa din balon până exact în dreptul semnului inferior;
j) Se notează volumul de aer indicat de contor;
k) Se calculează factorul

$$f_1 = \frac{1}{\text{cantitatea indicată de contor}} \qquad (95)$$

care corectează volumul primului litru indicat de contor aducându-l la volumul real (măsurat cu aparatul de etalonare);
l) Se repetă operațiile $b \div k$ pentru litrii următori ai contorului stabilind factorii f_2, f_3, f_4, f_5, din care rezultă factorul pentru o rotație complectă a contorului:

$$F = \frac{5}{\frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} + \frac{1}{f_3} + \frac{1}{f_4} + \frac{1}{f_5}} \qquad (96)$$

Se etalonează pentru trei rotații și se face media între factorii F obținuți pentru fiecare rotație.
3. *Determinarea propriu zisă: a)* Se fac următoarele legături cu tuburi de cauciuc (a se vedea și figura 16).
între sursa de gaz și contor
între contor și regulatorul de presiune
între regulatorul de presiune și becul calorimetrului
între conducta de apă și intrarea apei în calorimetru
tubul pentru evacuarea excesului de apă la canal
tubul pentru evacuarea apei de eșire la canal;
b) Se așează în dreptul eșirii apei calde (apa care trebue captată) cilindrul gradat sau găleata;
c) Se dă drumul apei în calorimetru deschizând robinetul dela conducta orașului suficient de mult ca apa să treacă peste preaplinul calorimetrului;
d) Becul fiind scos din calorimetru, se dă drumul la gaz;
e) Se așteaptă ca contorul să facă cel puțin o învârtire complectă pentru a evita o explozie cauzată de amestecul aerului cu gazul în contor;
f) Se aprinde becul potrivindu-l ca arderea să fie complectă și flacăra liniștită. Becul are diferite duze pentru a le putea schimba

Scanned with OKEN Scanner

după puterea calorifică a gazului care se cercetează, astfel încât arderea să fie complectă: flacăra nu trebue să fie luminoasă;

g) *Cu flacăra aprinsă* (atenţiune!) se introduce becul în calorimetru. Se va evita ca becul să se stingă în calorimetru pentrucă se acumulează amestec gazos explosiv în calorimetru şi la aprinderea următoare ar produce explozie.

h) Se potriveşte debitul gazului astfel încât să treacă prin calorimetru aprox. 900÷1000 Cal oră;

i) Se potriveşte debitul apei (cu robinetul gradat dela intrarea apei) astfel ca diferenţa între temperatura apei la intrare şi la eşire să fie de 10÷12° C, iar temperatura gazelor arse la eşirea din calorimetru să fie aprox. egală cu temperatura camerii;

j) Se aşteaptă 10 minute pentru ca să se stabilească un regim permanent al temperaturilor;

k) In acest timp se notează:
temperatura contorului
temperatura camerii
temperatura gazelor de ardere la eşirea lor din calorimetru
presiunea gazelor în contor (la manometrul contorului)
presiunea barometrică;

l) Se încep citirile când indicatorul contorului trece prin dreptul semnului 5 litri. In acest moment se începe şi captarea apei rotind robinetul cu trei căi astfel încât apa să fie prinsă în cilindrul gradat sau în găleată;

m) Citirile se fac astfel: când indicatorul trece
în dreptul primei ½ litru se citeşte termometrul de intrare,
în dreptul primului litru se citeşte termometrul de eşire.

n) Se continuă astfel citirile până când acul contorului ajunge a doua oară în dreptul diviziunii 5 litri (adică după ce au trecut 10 litri de gaz). La fiecare citire se loveşte uşor termometrul cu un creion pentru ca mercurul să nu rămâie aderent la capilar.

In momentul când au trecut prin calorimetru 10 litri de gaz:
se sucește robinetul cu trei căi astfel ca apa să nu mai fie prinsă în cilindrul gradat sau în găleată ci să treacă direct la canal.
se face ultima citire (a zecea) la termometrul de eşire.

4. Pentru *puterea calorifică inferioară* se captează apa care pică prin deschiderea dela partea de jos a calorimetrului, în modul următor:

a) După ce flacăra din calorimetru a fost aprinsă (operaţia 3 g) se aşteaptă ca picarea apei condensate să ajungă la regim normal;

b) In momentul când acul contorului trece prin dreptul semnului 5 litri se prinde apa condensată într'un cilindru gradat şi se notează şi poziţia indicatorului care arată zeci de litri;

c) Când au trecut prin contor 60 litri de gaz din momentul captării apei de condensare (se observă indicatorul de zeci de litri, şi trecerea indicatorului principal prin dreptul semnului de 5 litri) se îndepărtează cilindrul gradat;

d) Se citeşte numărul de cmc de apă condensată prinsă în cilindru şi care provine din 60 litri de gaz.

Scanned with OKEN Scanner

FORMULAR PENTRU DETERMINAREA PUTERII CALORIFICE CU CALORIMETRUL JUNKERS

Gazul..... Data..... ora...

1. Temperatura contorului	t_c = 20,0 °C
2. Tensiunea vaporilor de apă la t_c° C (tabela 7).....	p_v = 16,5 mm Hg
3. Temperatura camerii	t = 20,5 °C
4. Temperatura gazelor de ardere	t_g = 21,5 °C
5. Presiunea în contor..... p = 40,0 mm apă =	p_1 = 2,9 mm Hg
6. Presiunea atmosferică (citită)	B = 756,0 mm Hg
7. Presiunea barometrică redusă la o° (tabela 29).....	B_o = 753,5 mm Hg
8. Factorul de corecţie al contorului	F = 0,990
9. Factorul de reducţie al gazului (la o° şi 760 mm Hg) $\frac{273}{760}\cdot\frac{B_o + p_1 - p_v}{t_c + 273}\,F$ ..... =	F_g = 0,8978
10. Apa de condensare din 60 litri gaz (indicaţi de contor)	a = 38 cmc
11. Gazul trecut la fiecare determinare (indicat de contor)	G = 10 litri

12. Regimul Temperaturilor

Determinarea / Temp. / Litri	I		II		III	
	t_i °C	t_e °C	t_i °C	t_e °C	t_i °C	t_e °C
1	15,75	25,88	15,70	25,80	15,70	25,80
2	,75	,90	,70	,85	,75	,80
3	,74	,98	,68	,75	,72	,80
4	,72	,89	,65	,80	,75	,80
5	,71	,83	,65	,75	,70	,80
6	,70	,90	,60	,72	,75	,80
7	,70	,84	,65	,72	,75	,80
8	,70	,90	,65	,75	,70	,75
9	,69	,87	,68	,80	,75	,85
10	,68	,86	,68	,75	,75	,85
Media	15,714	25,885	15,664	25,769	15,732	25,805

13. Creşterea de temp. $d_t = t_e - t_i$	10,171	10,105	10,073 °C
14. Apa de răcire P	3960	3955	3990 cmc
15. Puterea calorif. sup. (necorectată) $Q_s = \frac{Pdt}{G}$	4027	4014	4018 cal/litru sau Cal/mc
16. Media puterilor calorifice superioare (necorectate) ..			Q_s = 4020 Cal/mc
17. Căldura degajată prin condensarea apei $c = \frac{0{,}6 . a . 1000}{60\ F_g} = \frac{10 . a}{F_g}$			c = 423 Cal/mc
18. Puterea calorifică superioară (redusă) Q_s/F_g			Q_s = **4477** Cal/mc
19. Puterea calorifică inferioară (redusă) $\frac{Q_s}{F_g} - c$			Q_i = **4054** Cal/mc

Scanned with OKEN Scanner

Pentru combustibili lichizi

Cu calorimetrul Junkers se poate determina și puterea calorifică superioară și inferioară a combustibililor lichizi care sunt complect volatili până la 250° C (benzină, lampant, alcool, etc.).

Aparatul se compune din

a) calorimetrul propriu zis

b) lampa pentru arderea combustibilului (în locul becului) și

c) balanța specială.

Lampa pentru arderea combustibilului este asemănătoare lămpilor obișnuite de benzină cu presiune de aer (fig. 16).

Balanța specială este astfel construită încât permite cântărirea continuă a lămpii în interiorul calorimetrului în tot timpul funcționării.

Determinarea. 1. Se destupă dopul de umplere al lămpii.

2. Se spală interiorul lămpii cu combustibilul de cercetat.

3. Se toarnă 150÷200 cmc combustibil în lampă.

4. Se înșurubează dopul de umplere.

5. Se verifică duza lămpii (se întrebuințează duza de 0,3÷0,4 mm pentru combustibilii bogați în hidrocarburi: benzină, petrol, etc., și duza de 1 mm pentru combustibilii mai slabi.

6. Se agață lampa de balanță astfel încât să poată fi introdusă cu ușurință în interiorul calorimetrului.

7. Se echilibrează cu greutăți.

8. Se scoate lampa din cârligul balanței.

9. Se toarnă în talerul de sub becul balanței puțin alcool.

10. Se aprinde alcoolul.

11. Când alcoolul este ars aproape complect, se deșurubează ventilul dela dopul de umplere și se înșurubează pompa de mână a lămpii.

12. Se pompează de câteva ori până când lampa începe să ardă cu flacără regulată (aprox. 200 mm Hg la manometru). Dacă lampa nu se aprinde, duza este înfundată și se destupă cu acul special.

13. Se agață lampa aprinsă la balanță.

14. Se verifică dacă curge apă prin calorimetru.

15. Se introduce lampa în interiorul calorimetrului.

16. Se echilibrează balanța cu greutăți.

17. Se potrivește debitul apei prin calorimetru astfel ca diferența între temperatura de intrare și cea de eșire să fie de 10÷12° C.

18. Se pune pe talerul lămpii o greutate de 10 g care face ca brațul balanței unde este lampa să se încline.

19. Din cauza consumului de combustibil prin ardere, balanța trece la un anumit moment prin punctul de echilibru aplecându-se apoi în partea cealaltă. In acest moment se întoarce robinetul cu trei căi astfel ca să se prindă apa de răcire în cilindrul gradat sau în găleată.

20. Tot în același moment se citește temperatura la intrare și la eșire și se declanșează un cronometru.

Scanned with OKEN Scanner

21. Se pune încă 10 g pe talerul lămpii. Brațul unde este lampa se înclină din nou.

22. Se continuă citirile notându-se din minut în minut temperatura apei la intrare și ieșire.

23. In momentul când balanța trece din nou prin poziția de echilibru se întrerupe captarea apei. In acest mod am prins apa rezultată din răcirea gazelor de ardere provenite din 10 g de combustibil.

24. Pentru determinarea puterii calorifice inferioare se prinde, ca și pentru combustibilii gazoși, apa de condensare rezultată dintr'o cantitate cunoscută de combustibil.

25. Lampa se stinge desfăcând ventilul dopului de umplere.

Calculul este analog celui arătat la combustibilii gazoși.

DETERMINAREA PUTERII CALORIFICE CU CALORIMETRUL UNION

Cu calorimetrul Union se determină rapid puterea calorifică superioară a combustibililor gazoși.

Principiul determinării: într'un spațiu închis se arde o cantitate determinată de gaz combustibil amestecat cu aer. Căldura de ardere este luată de un lichid cu coeficient mare de dilatare, a cărui creștere de volum citită într'un tub capilar gradat dă efectul caloric. Prin comparația acestui efect caloric cu cel dat de un gaz cu puterea calorifică cunoscută se deduce puterea calorifică superioară a gazului de cercetat. Gazul de comparație este gazul tonant (1 vol oxigen + 2 vol. hidrogen) care se

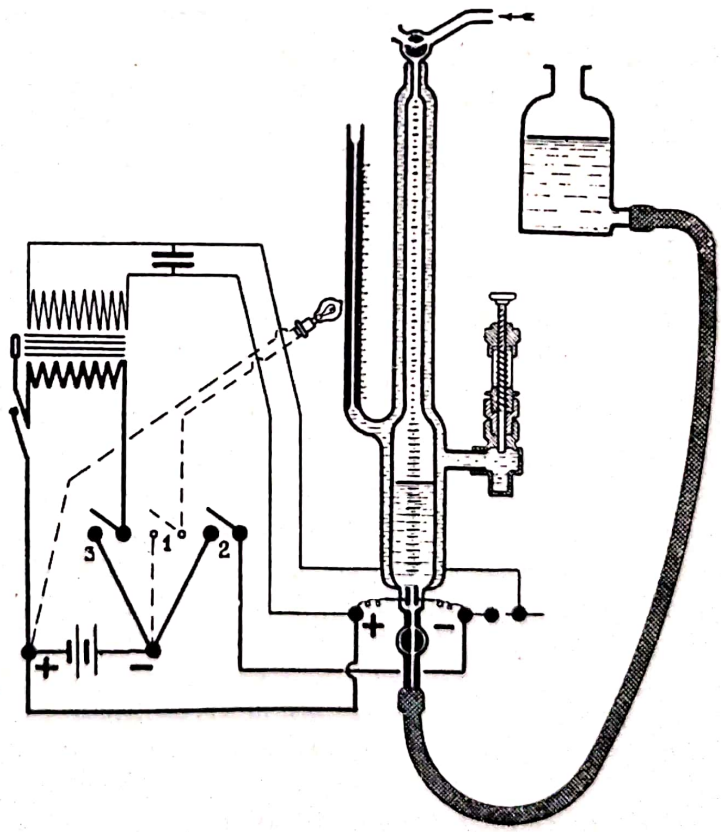


Fig. 17.

obține prin electroliză chiar în calorimetru. Intrucât ambele gaze (cel de cercetat și cel de comparație) sunt în aceleași condițiuni de presiune, temperature și umiditate dispar toate corecțiile de aducerea gazului la condițiunile normale.

Aparatul (fig. 17). Partea principală a aparatului este formată dintr'o biuretă de 100 cmc lărgită la partea inferioară. Porțiunea superioară a biuretei este gradată în 0,1 cmc. Biureta se termină sus printr'un robinet cu trei căi prin care se poate face legătura la sursa de gaz sau cu atmosfera, iar jos cu un robinet care o pune în legătură cu un vas de nivel. In interiorul biuretei, imediat deasupra robinetului de jos se găsesc doi electrozi de platină care pot fi puși în legătură fie cu o sursă de curent continuu fie cu o bobină de inducție pentru a obține după nevoie fie electroliza apei de închidere fie scânteia care să aprindă amestecul gazos explozibil.

Biureta are pereții dubli. Mantaua dintre pereți este plină complect (fără bule de aer) cu lichidul calorimetric și este trasă lateral în tub capilar gradat pe care se poate citi dilatarea lichidului; în cealaltă parte are un piston cu șurub prin învârtirea căruia se poate aduce lichidul calorimetric la diviziunea voită în tubul capilar.

Montajul electric are scopul de a furniza curentul necesar pentru electroliză și pentru aprindere. Se compune dintr'un acumulator de 4 volți și o bobină de inducție.

Trei întrerupătoare permit:

1. Aprinderea și stingerea unui mic bec electric pentru citiri.
2. Punerea în comunicare a electrozilor biuretei fie direct cu acumulatorul pentru electroliză, fie cu bobina de inducție pentru aprindere.
3. In formă de buton de sonerie, închide circuitul bobinei de inducție dând în acel moment scânteia între electrozi.

Determinarea. 1. Se verifică dacă mantaua calorimetrică este complect plină cu lichid (toluol, lampant, sau alt lichid cu coeficient mare de dilatare). Umplerea sau adăugarea de lichid calorimetric se face cu o pipetă fină și învârtind șurubul pistonului. Dacă se observă bule de aer la partea superioară a mantalei se înclină calorimetrul — după ce s'a scos acumulatorul și sticla de nivel — astfel încât bulele de aer să iasă prin capilar.

2. Se umple sticla de nivel cu acid sulfuric diluat d = 1,20 (conductilibitate maximă) care se colorează cu câteva picături de metilorange (reactiv 57).

3. Se face legătura între calorimetru și sursa de gaz.

4. Se umple biureta cu acid sulfuric prin ridicarea sticlei de nivel și deschiderea robinetelor de sus și de jos ale biuretei, îngrijind ca acidul sulfuric să ajungă exact în dreptul diviziunei 0 a biuretei.

5. Se închide robinetul de jos.

6. Se rotește robinetul de sus astfel încât să se facă legătura între conducta de gaz și atmosferă. Gazul ese afară spălând conducta de urme de aer sau alt gaz.

Scanned with OKEN Scanner

7. Când credem că conducta este complect spălată se rotește robinetul de sus astfel încât să facă legătura între conducta de gaz și interiorul biuretei.

8. Vasul de nivel fiind jos: se deschide cu precauțiune robinetul de jos, lăsând să intre o cantitate de gaz în biuretă. Această cantitate depinde de gazul de analizat așa încât căldura care se va degaja prin arderea lui să fie aprox. egală cu căldura dată la etalonarea calorimetrului cu gaz tonant.

9. Se închide robinetul de sus.

10. Se citește cantitatea de gaz admisă în biuretă aducând gazul din biuretă la presiunea atmosferică (nivelul lichidului din biureta și din sticla de nivel să coincidă).

11. Se coboară sticla de nivel obținându-se astfel o depresiune în biuretă.

12. Se rotește robinetul de sus în sensul acelor dela ceasornic făcând legătura între biuretă și atmosferă: aerul pătrunde înăuntru.

13. Se închide robinetul de jos în momentul când nivelul lichidului din biuretă ajunge sub electrozi.

Neînchiderea robinetului poate face ca acidul sulfuric să fie aruncat din sticla de nivel în momentul aprinderii.

14. Se închide imediat și robinetul de sus.

15. Cu ajutorul șurubului dela pistonul din dreapta se aduce lichidul calorimetric la diviziunea 5 mm a tubului capilar.

16. Se observă contractarea sau dilatarea lichidului în tubul capilar timp de 10 secunde (se numără încet dela 21 la 30).

17. In acest moment (după 10 secunde) se face aprinderea amestecului gazos din biuretă apăsând pe butonul de sonerie.

18. Se urmărește ridicarea (dilatarea) lichidului în tubul capilar și se notează poziția maximă. Această poziție maximă este atinsă la aprox. 10 secunde după aprindere.

Etalonarea aparatului se face cu gaz tonant obținut în biuretă prin electroliză:

19. Deschizând robinetele de sus și de jos și ridicând sticla de nivel se aduce acidul sulfuric din biuretă până în dreptul diviziunii 0.

20. Se închide robinetul de sus și se lasă deschis cel de jos;

21. Se pune comutatorul II în poziția pentru electroliză.

22. Se lasă să se formeze aprox. 20 cmc gaz de electroliză.

23. Se întrerupe electroliza schimbând comutatorul II în poziția pentru aprindere.

24. Se scutură de câteva ori tot aparatul pentru ca să nu mai rămână bule de gaz aderente la pereții biuretei (rămâne mai cu seamă când biureta nu este curată).

25. Se citește cantitatea de gaz aducând gazul la presiunea atmosferică cu ajutorul sticlei de nivel.

26. Se continuă exact ca pentru determinarea puterii calorifice a unui gaz necunoscut (operațiile 11÷18).

Scanned with OKEN Scanner

Gazele sărace cu puterea calorifică mică nu se aprind în condițiile arătate mai sus. Determinarea se poate face totuși dacă după măsurarea cantității de gaz sărac admisă în biuretă (operația 10) se adaugă prin electroliză încă o cantitate de gaz tonant al cărui efect caloric (dilatarea corespunzătoare cantității adăugate) se scade apoi din efectul caloric total.

Calcul :

a diviziuni = poziția lichidului la începutul operației 16
b diviziuni = poziția lichidului la sfârșitul operației 16 și începutul operației 17
c diviziuni = poziția lichidului la sfârșitul operației 18
d diviziuni = dilatarea corectată
d_1 diviziuni = dilatarea corectată obținută cu n_1 cmc gaz tonant
d_2 diviziuni = dilatarea corectată obținută cu n_2 cmc gaz de cercetat
d_3 diviziuni = dilatarea corectată obținută cu n_3 cmc gaz sărac plus n' cmc gaz tonant.

Q_s Cal/mc = puterea calorifică superioară a gazului cercetat (în condițiuni normale 0°,760 mm Hg).
2030 Cal/mc = puterea calorifică superioară a gazului tonant (în condițiuni normale 0°,760 mm Hg).

Corectarea dilatării : pentru a ține seamă de influențele exterioare calorimetrului asupra lichidului calorimetric, dilatarea observată trebue corectată în modul următor:

Dilatarea necorectată este (c—b) diferența între poziția maximă și cea din momentul aprinderii. In timpul celor 10 secunde după aprindere și până la atingerea poziției maxime însă lichidul avea tendință să varieze cu (b—a) mm așa cum am observat în timpul celor 10 secunde dinaintea aprinderii. Dilatarea corectată va fi deci:

$$d = c - b - (b - a) = c - 2\,b + a \qquad (97)$$

Puterea calorifică superioară.

Știind că puterea calorifică superioară a gazului tonant în condițiunile normale (0° și 760 mm Hg) este de 2030 Cal/mc se poate deduce prin directă și inversă proporționalitate, față de dilatare și volum, puterea calorifică superioară a gazului cercetat (în condiții normale de temperatură și presiune).

$$Q_s = 2030\,\frac{d_2\,n_1}{d_1\,n_2}\ \text{Cal/mc}. \qquad (98)$$

Puterea calorifică superioară a gazelor sărace.

n' cmc gaz tonant adăugat pentru a putea aprinde gazul sărac produce o dilatare de

$$d_1\,\frac{n'}{n_1}$$

deci dilatarea produsă numai de cei n_3 cmc gaz sărac este

$$d_3 - d_1 \frac{n'}{n_1} \tag{99}$$

care se introduce în locul lui d_2 din relația (98)

$$Q_s = 2030 \frac{\left(d_3 - d_1 \frac{n'}{n_1}\right) n_1}{d_1 n_3} = 2030 \frac{d_3 n_1 - d_1 n'}{d_1 n_3}. \tag{100}$$

Observații. 1. Este necesar a lua astfel pe n_1, n_2, n_3 și n' ca d_2 resp. d_3 să fie aprox. egal cu d_1, adică căldura dată în timpul determinării să fie cât mai apropiată de cea rezultată în timpul etalonării.

2. La fiecare lucrare se fac mai multe determinări și etalonări pentru a lua media.

Limite de explozie

Pentru combustibilii gazoși este de mare importanță a cunoaște amestecul cel mai bogat și cel mai sărac de gaz și aer care poate fi aprins. Procentele de gaz combustibil în aceste amestecuri sunt limitele de explozie resp. superioară și inferioară. Aceste limite de explozie variază cu temperatura inițială a amestecului: cu forma și dimensiunile vasului în care se face aprinderea și cu felul aprinderii.

Calorimetrul Union descris la lucrarea precedentă poate fi folosit pentru determinarea cu oarecare aproximație a limitelor de explozie.

Determinare. 1. Se lucrează exact ca la determinarea puterii calorifice cu deosebirea că nu este nevoie a urmări exact dilatarea lichidului calorimetric în tubul capilar ci numai de a recunoaște prin dilatarea lui dacă explozia (arderea) în biuretă a avut loc.

Este necesar a aștepta cel puțin 15 minute înainte de aprindere pentruca amestecul gazos să se omogenizeze.

2. Se variază cantitatea de gaz explosibil admis în biuretă până când amestecul de gaz și de aer nu mai ia foc.

Intru cât biureta are 100 cmc, cantitatea de gaz luată când amestecul, la limită, nu mai dă explozie este limita superioară resp. inferioară de explozie.

Rezultatul se dă sub forma:

Limita superioară de explozie = ... % gaz în aer

Limita inferioară de explozie = ... % gaz în aer.

Scanned with OKEN Scanner

DISTILAREA CĂRBUNILOR LA 550 °C

Pentru a constata comportarea și diferitele randamente ale cărbunilor la distilare, se fac încercări de distilare în laborator. Până acum încercarea curentă era distilarea cărbunelui într'o retortă specială de aluminiu la temperaturi până la 550° C.

Aparatul Fischer-Schröder-Fritsche (fig. 18) se compune dintr'o retortă de aluminiu care poate fi astupată cu un capac șlefuit, tot de aluminiu. Retorta comunică cu exteriorul printr'un tub de fier

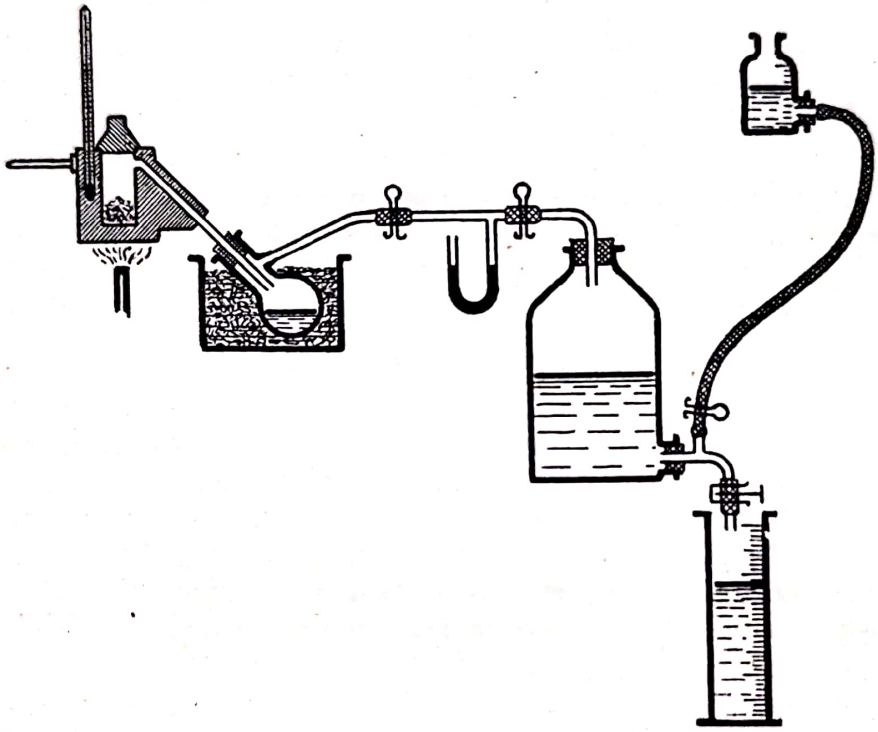


Fig. 18.

înclinat. Temperatura retortei este dată de un termometru cu mercur sub presiune de azot indicând până la 600° C.

Tubul retortei intră printr'un dop găurit într'un balon de sticlă cu tub lateral care este așezat într'un vas cu ghiață. In acest balon se condensează gudroanele și apa.

Tubul lateral al balonului este în legătură cu un vas de sticlă care servește pentru prinderea gazelor desvoltate prin distilare. In tubul care unește balonul cu sticla de prins gazele este o ramificație în *U* care servește drept manometru cu apă.

Sticla pentru prinderea gazului este un flacon de aprox. 5 litri având și o deschidere aproape de fund prin care este în comunicație printr'un tub *T* fie cu un vas de nivel fie cu un tub de scurgere. O clemă cu șurub asigură reglarea precisă a scurgerii apei din rezer-

vorul de gaz iar cleme cu arc sau robinete permit izolarea rezervorului de balonul pentru gudroane și de vasul de nivel.

Apa din rezervorul de gaz curge într'un cilindru gradat putându-se astfel cunoaște în orice moment volumul gazului adunat în rezervor și eventual debitul într'un anumit timp.

Mersul lucrării: 1. Se cântărește și se pune în retorta de aluminiu aprox. 30 g de cărbune (cântărit exact la 0,1 g).

2. Se astupă retorta cu capacul; pentru asigurarea etanșeității se unge partea șlefuită a capacului cu puțină vaselină amestecată cu grafit.

3. Se cântărește balonul pentru prins gudroanele.

4. Se pune apă acidulată cu câteva picături de acid clorhidric și colorată cu metilorange (reactiv 57) în tubul manometric.

5. Se umple (fără a lăsa vreo bulă de aer) rezervorul de gaz, cu o soluție saturată de clorură de sodiu.

6. Se umple cu ghiață pisată vasul în care se află balonul de sticlă pentru gudroane.

7. Se montează aparatul ca în fig. 18.

8. Se pune între retorta și vasul cu ghiață un carton izolator de asbest.

9. Se verifică etanșeitatea aparatului, lăsând cu clema de legătură deschisă, vasul de nivel în jos până când manometrul se denivelează cu aprox. 5 cmc. Se închide clema. Dacă manometrul își păstrează denivelarea aparatura este etanșe.

10. Se începe încălzirea retortei căutând a ridica temperatura cu 10° C pe minut.

11. Ținând clema de legătură cu vasul de nivel închisă și potrivind ieșirea apei din rezervorul de gaz astfel ca manometrul să nu se deniveleze într'un sens sau altul se menține tot timpul operației presiunea atmosferică în aparatură.

12. Se notează din 5 în 5 minute: timpul, temperatura (corectată după indicațiile dela pag. 237) și cantitatea de gaz (volumul apei prinsă în cilindrul gradat).

13. Când desvoltarea de gaz s'a oprit se demontează și apoi se răcește aparatul.

14. Se examinează și se cântărește cocsul rămas în retortă.

15. Se determină puterea calorifică a cocsului.

16. Se cântărește balonul de sticlă cu gudroane și apă. Cu o pâlnie de separare se separă și se cântărește apa și gudronul.

17. Se determină puterea calorifică a gudronului.

18. Se determină densitatea gazelor cu aparatul Bunsen-Schilling (pag. 152).

19. Se analizează gazele (a se vedea pag 129) determinând: bioxidul de carbon, hidrocarburile nesaturate, oxigenul, oxidul de carbon, hidrogenul, metanul, azotul.

20. Se determină puterea calorifică a gazului cu calorimetrul Union.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultate :

1. *Componentele* în care a fost descompus cărbunele:

Cocs brut	%
Gudroane	%
Apă de distilare	%
Gazele (volum × greut. specif.)	%
Pierderi	%
	100,0

2. *Repartizarea puterii calorifice* la diferite produse.

Cunoscând puterea calorifică a fiecărui produs (q) și proporția lui (c %) față de cărbunele din care a provenit putem deduce repartizarea puterii calorifice a cărbunelui în diferite produse rezultate din distilare:

$$\frac{c\,q}{Q_s}\ \%$$

In cocs	%
In gudroane	%
In gaze	%
Pierderi	%
	100,0

3. Se vor desena pe aceiași diagramă curbele:

a) Creșterea temperaturii în funcție de timp;

b) Cantitatea de gaz în funcție de temperatură.

DISTILAREA CĂRBUNILOR LA 900 °C

Cu intenția ca distilarea de laborator a cărbunilor să se apropie cât mai mult de cea industrială se fac distilări de laborator la temperatură înaltă (900 ÷ 1000° C).

Aparatul (după Dolch) se diferențiază de cel precedent prin construcția cuptorului și retortei.

Retorta (fig. 19) este făcută din oțel V_2 A rezistent la temperaturi ridicate și este, în principiu, asemănătoare celei de aluminiu descrisă anterior (pag. 118). Spațiul interior (diametrul 30 mm, înălțimea 77 mm) permite distilarea a 20 g cărbune.

Retorta este astupată etanș cu un capac șlefuit; pentru asigurarea unei etanșeități perfecte, capacul este uns cu puțină vaselină amestecată cu grafit.

Afară de tubul lateral pentru eșirea gazelor de distilare, această retortă mai are în capac un alt tub de oțel care ajunge până în fundul retortei; el servește pentru determinarea umidității prin circulația unui curent de azot și pentru egalarea compoziției și presiunii gazului din rezervorul de gaz și din retortă.

Scanned with OKEN Scanner

Cuptorul încălzeşte electric retorta până la 1000° C. Corpul de încălzire este un cilindru de quarţ sau steatit pe care se înfăşoară în spirală o sârmă (rezistenţa electrică) de material rezistent la peste 1000° C (de ex. oţel special NCT3, Cekas I) de $\varnothing = 0{,}5$ mm. Intre firele spiralei se înfăşoară pentru izolare sfoară de asbest şi apoi peste spirală se mai înfăşoară încă un strat de sfoară de asbest. Capetele spiralei încălzitoare se leagă la bornele cuptorului. Pentru o bună izolare calorică retorta şi corpul de încălzire sunt introduse într'o manta groasă de material refractar poros.

Temperatura se potriveşte cu un reostat variabil obişnuit (care să reziste la 6 amp.) sau printr'un reostat cu lămpi. Reostatul cu lămpi este format din 10 ÷ 12 becuri electrice montate în paralel: cu cât se înşurubează (se aprind) mai multe lămpi cu atât se introduce mai mult curent în circuit; pentru ca treptele de variaţie să fie mai mici se vor monta lămpi de putere diferită.

Temperatura este dată de un termoelement etalonat în prealabil (pag. 190).

Restul aparatului este identic celui întrebuinţat în lucrarea precedentă (pag. 118).

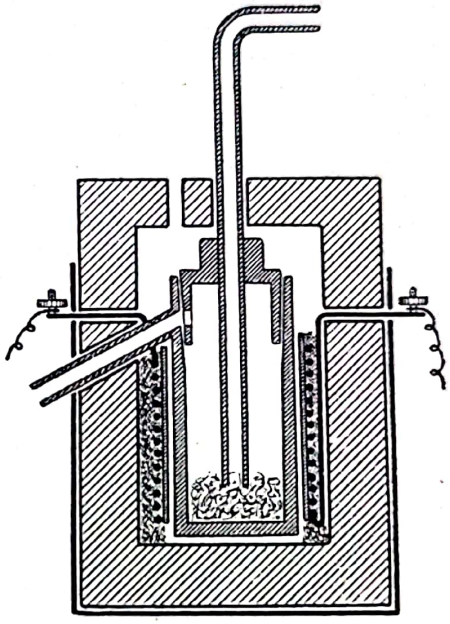


Fig. 19.

Mersul lucrării este identic cu cel pentru distilarea la 550° C. Se va face cu aparatul Dolch distilări la diferite temperaturi şi se va compara rezultatele.

EXTRASE DIN NORME ŞI CAETE DE SARCINI

O. R. N. NORME Nr. Hn 110

Luarea probelor la aprovizionarea administraţiilor publice cu combustibili solizi

1. Luarea probelor, în vederea analizei şi încercărilor necesare pentru verificarea furniturilor administraţiilor publice, se va face în conformitate cu prevederile acestor norme.

2. Luarea probelor pentru verificarea calităţii, conform prevederilor din caetul de sarcini, se va face în următoarele împrejurări:

a) La descărcarea vagoanelor;

b) La transbordarea furniturii din vapor în vagon sau din vagon în vagon;

c) Din depozitele dela mine;

d) Din depozitele dela centrele de consumaţie.

Proba medie, care se va considera, va trebui să fie cel puţin 100 kg.

3. Modul de alegere al probei medii va fi următorul:

La descărcarea din vagon se va lua din 20 în 20 sau din 30 în 30 de lopeţi sau din fiecare roabă, o cantitate anumită, astfel ca să rezulte un total de 100 kg.

4. La transbordarea furniturii din vagon sau din vapor în vagoane, luarea probei se va face la descărcarea fiecărui excavator, prin considerarea a cel puţin 2 lopeţi din fiecare descărcare.

5. *a)* La luarea probei din depozitele dela mine sau dela depozitele din centrele consumatoare trebueşte, în primul rând, stabilită vechimea depozitului, iar în cazul când nu i se poate stabili vechimea, luarea probei trebue evitată.

b) Proba medie brută se va lua din cel puţin 10 părţi ale depozitului, după ce în prealabil s'a depărtat stratul dela suprafaţă, expus intemperiilor. Cantitatea totală va fi de 100—200 kg, după mărimea depozitului. Dacă sunt necesare 2 sau mai multe probe, atunci depozitul va fi împărţit în părţi de circa 100 tone, luându-se câte o probă medie brută din fiecare parte.

6. *a)* La combustibilul compus din bucăţi mari, proba medie brută se va constitui prin sfărâmarea bucăţilor luate din diverse părţi ale depozitului;

b) Probele luate, în cantitate de circa 100 kg, se vor sfărâma pe un loc curat, în bucăţi de mărimea pumnului şi aranja formând un patrat, care va fi împărţit prin cele două diagonale în patru părţi, *a*, *b*, *c* şi *d*. Două părţi opuse *a* şi *c* vor fi înlăturate. Celelalte părţi *b* şi *d* vor fi din nou sfărâmate, cam de mărimea alunelor şi amestecate, repetându-se această operaţie până când se va ajunge la circa 5 kg. Aceste 5 kg se vor ambala într'un vas închis, de modelul cutiilor normalizate, după schiţa alăturată. In special se va ţine cont de un ambalaj etanş la cărbunii bruni şi la lignit.

7. Prepararea probei pentru analiză:

a) Proba primită în laborator, care va fi maximum de 10 kg, va fi cântărită imediat după desfacerea cutiei, sfărâmată şi aşternută pe o hârtie sau tablă, într'o cameră cu temperatura constantă de 18—20° C. şi cu un grad de umiditate de 50% dintr'o atmosferă saturată, corespunzător temperaturii;

b) Cărbunele astfel uscat va fi sfărâmat, cam de mărimea grăunţelor, într'o moară, împărţit prin metoda diagonalelor şi măcinat până când se va obţine 100 grame de pulbere, care trece printr'o sită de 400 ochiuri/cm²;

c) Proba va fi aşternută într'un strat subţire, în formă de cerc, de unde se va lua proba medie din diverse puncte ale suprafeţii, în cantităţi egale. Proba medie va fi lăsată 4—5 ore în cameră, căci numai un cărbune astfel uscat permite o cântărire exactă.

8. Probele luate se vor trimite pentru analiză la laboratorul autorităţii contractante.

In caz că autoritatea contractantă nu are laborator propriu, analizele se vor face la oricare din laboratoarele autorizate de Ministerul de Finanţe — Oficiul Central de Licitaţii.

Contraanalizele de care eventual va fi nevoie, în caz de contestaţie, se vor face în laboratorul în care s'a făcut prima analiză, în alt laborator al administraţiei publice contractante sau în unul din laboratoarele autorizate de către Ministerul de Finanţe — Oficiul Central de Licitaţii.

Contraanalizele se vor executa în prezenţa şefului de laborator unde s'a făcut prima analiză sau a delegatului său, precum şi a furnizorului şi în acest caz soluţiunea ce se va da de către autoritatea contractantă va fi obligatorie pentru furnizor.

Plata pentru facerea analizelor cade în sarcina furnizorului, de asemenea şi plata contraanalizelor, când ele sunt cerute de furnizor.

9. Neînţelegerile ce se vor ivi între comisie şi furnizor, din interpretarea acestor caete de sarcini, se supun autorităţii respective, iar hotărîrea ei va fi obligatorie pentru furnizor.

Scanned with OKEN Scanner

O. R. N. CAET DE SARCINI TIP Nr. H 12

Aprovizionarea administraţiilor publice cu cărbuni aglomeraţi

1. Cărbunii aglomeraţi admişi pentru aprovizionarea administraţiilor publice vor fi cărbuni artificiali:

a) Semicocs dur.

b) Aglomeraţi sub orice formă (brichete ovoide sau paralelipipedice).

3. *Semicocsul* va fi un produs de cocsificare între 450—470°, având o putere calorifică mai mare de 4.000 calorii.

4. *Brichetele* provenite din aglomerare sau autoaglomerare vor fi sub următoarele forme: *a)* brichete ovoide în greutate minimă de 50 gr şi maximă de 300 gr şi *b)* brichete paralelipipedice tip normal de 1 kg sau tip industrial de 2, 3, 5 sau 10 kg.

Brichetele tip industrial vor avea prevăzute şanţuri, cari să permită spargerea cu uşurinţă în bucăţi de circa 1 kg.

Brichetele indiferent de liantul întrebuinţat, vor îndeplini următoarele condiţiuni:

a) Materii volatile minimum 10%, maximum 30%;

b) Umiditate maximum 7%;

d) Cenuşe maximum 25%, pentru C.F.R. 15%;

e) Fusibilitatea cenuşei la temperatură mai mare de 1000° C (această condiţiune priveşte numai administraţiile C.F.R.);

f) Duritatea să fie menţinută la temperatura de 50° C;

g) Puterea calorifică inferioară mai mare de 4000 calorii pentru administraţiile publice şi mai mare de 5000 cal. pentru C.F.R.;

h) Brichetele nu trebue să se lipească între ele în timpul arderii pe grătar şi nici să se fărâmiţeze;

i) Cohesiunea să fie de 50% cel puţin;

j) Muchiile să fie bine conservate la locul de predare. Brichetele ovoide vor avea un brâu subţire şi omogen;

k) Liantul să nu fie solubil în apă şi brichetele să nu se distrugă în ploaie. Capacitatea de absorbire a apei să nu fie mai mare de 6,5%.

5. Coesiunea brichetelor. A se vedea metoda belgiană pag. 124.

O. R. N. CAET DE SARCINI TIP Nr. H 13

Aprovizionarea administraţiilor publice cu cărbuni de lemn

1. Cărbunii trebuesc făcuţi din crăci de lemn de esenţă tare, ca: stejar, ulm, cer sau fag, mai mari decât 25 mm diametru şi din trunchiuri cu diametru până la 80 mm, de bună calitate şi nu prea bătrâne. Ei trebuesc să fie complet carbonizaţi, să aibă culoarea neagră, strălucitoare, să fie tari, compacţi, bine uscaţi.

2. Cărbunii nu trebuesc să conţină apă higroscopică mai mult decât 10%, care se va constata prin pierderea ce va suferi o porţiune de cărbuni, uscaţi la o temperatură de 105° C.

3. Un metru cub din aceşti cărbuni de lemn trebue să aibă greutatea de 230—250 kg.

4. Cărbunii trebuesc predaţi în bucăţi mari şi întregi. Bucăţile mici dela 3—5 cm lungime, nu se primesc decât cel mult 10%. Sub niciun cuvânt nu se primeşte praf sau bucăţi mai mici de 3 cm.

Cărbunii trebuesc predaţi vărsaţi în vagon sau în saci vechi.

5. Se vor arde câteva kilograme de cărbuni pentru a se constata dacă ard bine la aer, încet şi fără fum.

Dacă încercările nu corespund condiţiunilor de calitate prescrise, se va reţine furnizorului 1% pentru fiecare 1% apă higroscopică găsită mai mult peste cele 10% acordate.

Constatarea trebue făcută pentru fiecare vagon, asupra unei probe de minimum 3 kg. provenind din 3 saci diferiţi.

6. Orice furnitură, care va conţine cărbuni de alt lemn decât esenţele mai sus specificate sau care nu va urma întocmai celelalte stipulaţiuni ale acestui caet de sarcini, va fi refuzată.

Scanned with OKEN Scanner

O. R. N. CAET DE SARCINI TIP Nr. H 14

Aprovizionarea administraţiilor publice cu cărbuni necesari pentru cazanele de calorifer

1. Cărbunii necesari cazanelor pentru calorifere se vor alege după felul instalaţiilor şi după caz, din următoarele varietăţi:

a) Cocs;
b) Cărbune brun;
c) Brichete;
d) Lignit lemnos.

2. *Cocsul* va corespunde următoarelor condiţiuni:
Puterea calorifică va fi de minimum 5.800 calorii.
Cenuşe maximum 14%.
Umiditate admisă maximum 7%.
Sulf maximum 2%.
Cocsul va trebui să conţină o cenuşe fuzibilă. Mărimea bucăţilor nu va fi mai mică de 4 cm. Se admite o toleranţă până la 8 bucăţi mici.

3. *Cărbunele brun* va corespunde următoarelor condiţiuni:
Puterea calorifică va fi de minimum 5.000 calorii.
Cenuşa cu o limită superioară de 23%.
Umiditate admisă 12%.
Sulful volatil admis 3%.
Mărimea bucăţilor va fi peste 2 cm, cu o toleranţă admisă până la 10% bucăţi mai mici.

4. *Brichetele* vor corespunde următoarelor condiţiuni:
Puterea calorifică va fi de minimum 4.000 calorii.
Cenuşă admisă 25%.
Mărimea brichetelor va fi de cel mult 8 cm.
Cohesiunea admisă este de 50%, determinată prin metoda belgiană.
Metoda belgiană pentru determinarea cohesiunii. Coeficientul cohesiunii brichetelor se va stabili în felul următor:
Se va umple un cilindru de tablă de 90 cm diametru şi 1 m lungime, cu 50 kg brichete sparte în bucăţi de aproximativ 500 gr. Suscitatul cilindru este împărţit în trei părţi egale, cu ajutorul diafragmelor longitudinale, de asemenea făcute din tablă şi ridicate cu 20 cm dela interiorul cilindrului. După ce s'a pus brichetul în cilindru în bucăţi de 1/2 kg, cilindrul se închide şi se învârteşte timp de 2 minute de 50 ori. După aceasta conţinutul cilindrului se cerne în sita de 3 cm pe 3 cm, iar rezultatul greutăţii, care rămâne pe sită faţă de 50 kg luate pentru experimentat, dă coeficientul coheziunii brichetului probat.

5. *Lignitul lemnos* va corespunde următoarelor condiţiuni:
Puterea calorifică va fi de minimum 3.000 calorii.
Cenuşă admisă 8%.
Umiditatea admisă maximum 25%.
Bucăţile se vor prezenta la mărimi de maximum 30 cm.

O. R. N. CAET DE SARCINI TIP Nr. H 15

Aprovizionarea administraţiilor publice cu cocsul de topitorie

1. Cocsul trebue să provină din huilă lipsită de şisturi, bine spălat.
2. Cocsul de topitorie trebue să fie sonor, poros şi puţin sfărâmicios, în tăetură (secţiune) să fie mat, omogen şi să aibă culoarea gris argintiu (silberglanz), asemănătoare oţelului.
3. Cocsul, în ceea ce priveşte puterea calorifică şi cenuşa, se clasifică în două categorii:

Scanned with OKEN Scanner

a) Cocs cu puterea calorifică medie de 6.800 calorii şi cel mult 9% cenuşe. Se admite pentru cenuşe până la 12%, cu o scădere de preţ de 1% de fiecare 1% sau fracţiune de 1% cenuşe găsită peste cele 9% hotărîte.

b) Cocs cu putere calorifică între 6.200 şi 6.800 calorii şi cu o cantitate de cenuşe de maximum 15%.

4. Umiditatea admisă este:
Pentru categoria (a) 3%.
Pentru categoria (b) 5%.

5. Cocsul nu va conţine mai mult de 1,2% sulf.

6. Rezistenţa minimă 80 kg/cm.

7. Livrarea cocsului se va face în bucăţi de mărime mijlocie, ale cărui bucăţi mai mici nu trebue să treacă printr'o sită cu o înclinare de 45%, având ochiurile de 40 mm. Cocsul nu trebue să conţină mai mult de 5% bucăţi mai mici decât cele specificate mai sus; dacă această proporţie este depăşită, se va reţine din greutatea furniturii 1/2% pentru fiecare 1% sau fracţiune 1% de bucăţi mici găsite în plus peste cele 5% hotărîte.

Cocsul ce va conţine mai mult de 8% bucăţi mai mici decât cele specificate mai sus, va fi refuzat.

9. Analiza cocsului se va face prin probele luate conform normelor pentru alegerea probelor de cărbuni.

C. F. R. CAETUL DE SARCINI L—1

(Cărbuni indigeni) (1932)

Art. 1. — Cărbunii destinaţi încălzirii locomotivelor se împart în 4 categorii şi anume:

a) Huila (din minele Anina, ale Soc. « Reşiţa »).

b) Cărbuni bruni superiori (cu procentul de apă higroscopică sub 6%).

c) Cărbuni bruni (procentul de apă higroscopică 12—14%).

d) Ligniţii (procentul de apă higroscopică 28—30%).

Art. 2. — Cărbunii se clasifică după mărime în modul următor:

a) Blocuri, sunt cărbunii care nu trec printr'un ciur cu ochiuri de 80 mm latură.

b) Bucăţi, sunt cărbuni cari trec printr'un ciur cu ochiuri de 80 mm dar nu trec printr'un ciur cu ochiuri de 80 mm latură.

c) Nuci, cei cari trec printr'un ciur cu ochiuri de 50 mm latură, dar nu trec printr'un ciur cu ochiuri de 20 mm latură.

d) Alune, cei cari trec printr'un ciur de 20 mm latură, dar nu trec printr'un ciur de 10 mm latură,

e) Praf, sunt cărbunii care trec printr'un ciur cu ochiuri de 10 mm latură.

f) Ciururile sunt de tablă perforată cu ochiuri pătrate aşezate cu laturile superioare şi inferioare orizontale, tabla fiind înclinată la 45°. Lăţimea punţilor nu va trece de 5 mm iar grosimea tablei nu va trece de 2,5 mm.

g) Cărbunii de mină, sunt cărbuni aşa cum es din mină limitându-se însă procentul de alune şi praf la cel admis (vezi tabloul dela art. 4).

h) Cărbuni ciuruiţi, sunt un amestec de blocuri, bucăţi şi nuci, proveniţi din îndepărtarea alunelor şi prafului din cărbunii de mină.

Art. 3. — *a)* Huila şi cărbunii bruni superiori se vor prelua fie sortaţi (blocuri, bucăţi, etc.), fie în calitatea « cărbuni de mină ».

b) Cărbunii de mină se vor prelua fie « de mină », fie ciuruiţi.

Ciuruiţi se vor putea primi numai după experienţe prealabile, care să stabilească posibilitatea de a fi depozitaţi cel puţin 3 luni, fără a prezenta, în ce priveşte mărimea, o degradare mai mare de 10 puncte (adică în loc de 5% mai mici vor

putea avea cel mult 15% mai mici) şi fără ca puterea de vaporizare să scadă cu mai mult de 5%.

c) Ligniţii se vor preda numai în blocuri, cu dimensiuni de maximum 300 mm. Se admit blocuri mai mari ca 300 mm până la maximum 20% din încărcarea vagonului. De asemenea se admite în proporţie de cel mult 15% dimensiuni sub 80 mm însă peste 30 mm.

Din toţi cărbunii se vor îndepărta cu grije materiile sterile, admiţându-se o toleranţă de maximum 1,5%.

Art. 4. — Firmele furnizoare vor garanta:

a) Puterea calorifică, după bomba Mahler-Kroecker cu o toleranţă de 4%.

b) Puterea minimă de vaporizare.

c) Conţinutul maxim de impurităţi (cenuşa şi sgura), de umiditate, sulf volatil, precum şi

d) Respectarea condiţiilor de mărime din prezentul caet de sarcini.

TABLOUL PRINCIPALELOR CARACTERISTICE CERUTE CĂRBUNILOR

Felul cărbunilor	Puterea de vaporizare cel mult	Cenuşe şi sgură fără frezil cel mult	Umiditatea cel mult	Sulf volatil cel mult	Puterea calorif. după bomba Mahler toleranţă 4%	Condiţii de mărime la încărcare cel mult
Huilă	5,7	20%	4%	2 %	6400 Cal	25% alune 2% praf
Cărbuni bruni superiori blocuri . .	5,5	18%	6%	3 %	6200 Cal	5% carb. mai mici
Idem bucăţi şi nuci	5,3	20%	6%	3 %	5900 Cal	5% mai mici
Idem « de mină » . .	4,5	22%	6%	3 %	5400 Cal	25% alune 20% praf
Cărbuni bruni « de mină »	4,0	22%	14%	3,3%	4700 Cal	20% alune 10% praf
Idem ciuruiţi . . .	4,5	20%	14%	3,3%	5200 Cal	5% cărb. mai mici
Ligniţi	2,8	10%	30%	2 %	3500 Cal	Blocuri de maximum 300 mm cu toleranţă 15% între 80-30 mm

Observaţii. — 1. Prin putere de vaporizare se înţelege cantitatea de apă vaporizată prin arderea unui kg de cărbuni în focarul locomotivelor de încercări la Staţia Termică C.F.R. (la solicitarea de 500 kg/m² de grătar şi oră) apa fiind echivalată în aburi normali (639 calorii kg).

Cărbunii nu vor da în focarul locomotivei o sgură aderentă de grătar, în care scop se vor îndepărta prin alegere cu mâna materiile sterile cu care cărbunii sunt amestecaţi.

Huila şi cărbunii bruni superiori vor avea la încărcare în vagon o vechime mai mică ca 14 zile iar cărbunii bruni o vechime mai mică ca 7 zile dela extragerea lor din mină.

Lignitul se va usca la aer cel puţin 7 zile dela extragere, înainte de încărcarea în vagon.

Scanned with OKEN Scanner

LITERATURĂ

AGDE G., SCHMITT H.: Theorie der Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks. (Kohle-Koks-Teer). Knapp-Halle (1928).
ARAPU I., MANTEA ST.: Combustibilii României în 1930 (I.R.E.). Impr. Naţ. Bucureşti (1930).
BERTHELOT CH.: Epuration, Sechage, Agglomeration et Broyage du charbon. Dunod-Paris (1938).
BLACHER C.: Vom Laboratoriumspraktikum zur praktischen Wärmetechnik. Spamer-Leipzig (1928).
BLUM I. L.: Clasificarea combustibililor solizi. (I.R.E.). Impr. Naţ. Bucureşti (1935).
BÖRNSTEIN E.: Einführung in die Chemie und Technologie der Brennstoffe-Knapp-Halle (1926).
BRAUNKOHLENSYNDIKAT: Taschenbuch.
BRÜCKNER H.: Gastafeln; physikalische, thermodynamische und brenntechnische Eigenschaften der Gase und sonstigen Brennstoffe. Oldenbourg. Berlin (1937).
COLOMER, LORDIER: Combustibles industriels. Dunod-Paris (1921).
DĂNĂILĂ N.: Cercetări ştiinţifice. Vol. I. Combustibili. Bucovina-Bucureşti, (1939).
DOLCH M.: Brennstofftechnisches Praktikum. Knapp-Halle (1931).
DOLCH M.: Die Untersuchung des Brennstoffe und ihre rechnerische Auswertung, Knapp-Halle (1932).
DONATH ED.: Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen. (Kohle-Koks-Teer). Knapp-Halle (1932).
ERDMANN E., DOLCH M.: Die Chemie der Braunkohle (Die deutsche Braunkohleindustrie Bd. III). Knapp-Halle (1927).
FRITSCHE W.: Untersuchung der festen Brennstoffe. Girardet-Essen (1922).
FUCHS W.: Die Chemie der Kohle. Springer-Berlin (1931).
GANIŢCHI I.: Clasificarea şi arderea combustibililor (I.R.E.). Impr. Naţ., Bucureşti (1934).
GLUND: Hanbuch der Kokerei. Bd. II. Knapp-Halle (1928).
I.R.E.: Norme pentru aprecierea şi recepţionarea combustibililor solizi: Cărbuni, Cocs, Brichete. Impr. Naţ., Bucureşti (1934).
KELLER K.: Laboratoriumsbuch für die Kokerei und Teerproduktenindustrie der Steinkohle (Laboratoriumsbuch f. d. chem. u. verwand. Industr. Bd. XXIII). Knapp-Halle (1923).
KOLBE H.: Die Auswertung der Ergebnisse der Feuerungsuntersuchung bei festen u. flüssigen Brennstoffen. (Kohle-Koks-Teer). Knapp-Halle (1927).
KOPPERS H.: Handbuch der Brennstofftechnik. Girardet-Essen (1928).
MULLER W., GRAF E.: Kurzes Lehrbuch der Technologie der Brennstoffe. Beuticke-Wien (1939).
REMENOVSKY E.: Bewertung der Brennstoffe auf Grund moderner Kohlenforschung. Urban-Berlin (1926).
SIMMERSBACH O., SCHNEIDER G.: Grundlagen der Koks-Chemie. Springer-Berlin (1930).
SPIERS H. M.: Technical Data on Fuel. Brit. Nat. Comp.-London (1930).
STADNIKOFF G.: Die Chemie der Kohlen. Enke-Stuttgart (1931).
STAEHELIN P.: Gazeificarea cărbunilor (I.R.E.). Impr. Naţ., Bucureşti (1935).
STAEHELIN P., IONICĂ E.: Butanul, un nou combustibil românesc. Impr. Naţ., Bucureşti (1935).
STRACHE H., LANT R.: Kohlenchemie. Akad. Verl.-Leipzig (1924).
STRACHE H., ULLMANN H.: Leitfaden der Technologie der Brennstoffe. Deuticke-Leipzig (1927).
THAU H.: Die Schwellung von Braun- und Steinkohle. Knapp-Halle (1927).
WINTER H.: Taschenbuch für Gaswerke, Kokerei, Schwellerei und Teerdestillationen. Knapp-Halle (1929).

Scanned with OKEN Scanner

WIRTH F.: Brennstoffchemie. Wissenschaftliche und praktische Grundlagen für Chemie und Technik der Verbrennungsvorgänge und der Brennstoffe. Stilke-Berlin (1922).

ZAEPKE O.: Studien über Normung und einheitliche Prüfung der festen mineralischen Brennstoffe. Deut. Ver. f. d. Materialprüfung (1930).

DIN DVM. 3701 Prüfung von Brennstoffen. Feste Brennstoffe Allgemeiner, Übersicht.

» » 3705 Richtlinien für die Betriebsbestimmung der Feinheit von Brennstaub.

» 3706 Richtlinien für die Prüfbestimmung der Feinheit von Brennstaub.

» » 3711 Prüfung von Brennstoffen, Probenahme und Probeaufbereitung von stückigen festen Brennstoffen.

» » 3712 Prüfung von Brennstoffen, Probenahme von Brennstaub.

» » 3716 P. v. B.
Oberer und Unterer Heizwert fester und flüssiger Brennstoffen.

» » 3721 P. v. B
Feste Brennstoffen
Chemische Prüfverfahren.

» » 2725 P. v. B.
Bestimmung des Verkokungsrückstandes und der flüchtigen Bestandteile fester Brennstoffe.

Reviste: Braunkohle
Brennstoffchemie
Wärme.

GAZE INDUSTRIALE

ANALIZA GAZELOR

GENERALITĂȚI

Analiza gazelor constă în determinarea cantitativă a componenților unui amestec gazos. Se ajunge la acest rezultat prin două metode: metoda prin absorbție și metoda prin ardere:

Metoda prin absorbție: gazul este pus în contact cu o soluție care reacționează cu unul din componenții amestecului gazos absorbindu-l sau transformându-l într'un alt gaz absorbabil. Din diferența între volumul inițial și cel de după absorbție rezultă volumul componentului absorbit și se raportează apoi % față de volumul inițial.

Metoda prin ardere: după îndepărtarea elementelor care se pot determina prin absorbție amestecul gazos, este ars la temperaturi convenabile; oxigenul necesar arderii este adăugat prin introducere de aer sau este procurat prin reducerea oxidului de cupru. Produsele de ardere sunt determinate — apa prin contracțiunea volumului de gaz iar bioxidul de carbon prin absorbție — și se calculează apoi elementele din care au provenit.

Dăm câteva metode pentru dozarea diferitelor gaze:

1. *Bioxidul de carbon*, *de carbon*, se determină prin:

a) *absorbție în hidrat de potasiu* 1 : 2 (reactiv 45). Capacitatea de absorbție a soluției 40 cmc CO_2/cmc soluție. Hidratul de sodiu nu este recomandat din cauza solubilității mai mici a bicarbonatului de sodiu care se formează;

b) *absorbție în hidrat de bariu* 0,1 *n* (reactiv 41). Când se dozează cantități mici de bioxid de carbon se face absorbția în o cantitate cunoscută de hidrat de bariu 0,1 *n* și se titrează restul după absorbție cu acid clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5) în prezența fenolftaleinei (reactiv 38).

Scanned with OKEN Scanner

2. *Hidrocarburi nesaturate* se determină prin:

a) *absorbție în acid sulfuric fumant* cu 20÷25% SO_3 (reactiv 12);

b) *absorbție în apă de brom saturată* (reactiv 18).

3. *Oxigenul* se determină prin:

a) *absorbție în soluție alcalină de pirogalol* (reactiv 65). Capacitatea de absorbție a soluției: 12 cmc O_2/cmc soluție. Absorbția durează câteva minute și merge încet când soluția este aproape de epuizare;

b) *absorbție în soluție alcalină de hidrosulfit de sodiu* (reactiv 51)

$$Na_2S_2O_4 + 2\ NaOH + O_2 = Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + H_2O$$

c) *absorbție după oxidarea fosforului:* amestecul gazos este lăsat în contact cu fosforul umed până când ceața de oxid de fosfor formată la început și care indică prezența oxigenului în amestec este absorbită în apa în care se păstrează fosforul. Dacă gazul are mai mult de 60% oxigen, absorbția se face încet. Oxigenul nu reacționează cu fosforul dacă amestecul gazos conține urme de hidrocarburi grele, uleiuri eterice, alcool sau amoniac.

d) *ardere cu platină:* se trece amestecul gazos după ce s'a adăugat o cantitate determinată de hidrogen, printr'un tub capilar de platină încălzită;

e) *ardere cu cupru* înroșit: oxigenul arde cuprul dând oxidul negru de cupru.

4. *Oxidul de carbon* se determină prin:

a) *absorbție în soluție amoniacală de clorură cuproasă* (reactiv 34). Capacitatea de absorbție a soluției 16 cmc CO/cmc soluție. Absorbția merge încet când soluția absorbantă nu este proaspătă.

$$Cu_2Cl_2 + 2\ CO \rightleftharpoons Cu_2Cl_2,\ 2\ CO \qquad (101)$$

Din cauza că reacțiunea este reversibilă se recomandă să se facă întâi absorbția într'o soluție deja întrebuințată și apoi sfârșitul absorbției în soluție proaspătă.

Tensiunea vaporilor de amoniac poate înșela rezultatul dacă nu se așteaptă ca vaporii de amoniac să se disolve în apa care închide gazul;

b) *oxidare într'o suspensie de pentoxid de iod în acid sulfuric, urmată de absorbția, în hidrat de potasiu a bioxidului de carbon format.*

Oxidul de carbon reduce suspensia de pentoxid de iod:

$$I_2O_5 + 5\ CO = 5\ CO_2 + I_2 \qquad (102)$$

Nu rezultă vreo variație de volum.

Lichidul se colorează la început în verde apoi în violet din cauza iodului. Acidul sulfuric fumant reoxidează iodul. Suspensia redevine albă și poate fi folosită mult timp.

Scanned with OKEN Scanner

Gazul este apoi pus în contact cu soluția de hidrat de potasiu care absoarbe bioxidul de carbon format prin reacția (102) și care corespunde volum la volum oxidului de carbon inițial din amestecul gazos analizat.

c) *ardere cu oxigen :* se adaugă un volum măsurat de oxigen sau aer, se face arderea prin explozie cu o scânteie electrică sau trecând amestecul printr'un tub încălzit de platină sau cu paladiu:

$$\begin{array}{ccccc} 2\ CO & + & O_2 & = & 2CO_2 \\ 2\ vol & & 1\ vol & & 2\ vol \end{array} \qquad (103)$$

Din această reacție rezultă că oxidul de carbon în amestecul analizat este:

= 2 × contracțiunea de volum sau
= volumul bioxidului de carbon format sau
= 2 × volumul oxigenului consumat.

5. *Hidrogenul* se determină prin:

a) *absorbție într'o soluție coloidală de paladiu ;*

b) *ardere cu oxigen :* se adaugă o cantitate suficientă de aer sau de oxigen, se face arderea prin explozie cu o scânteie electrică sau trecând amestecul printr'un tub capilar de sticlă conținând asbest cu paladiu și încălzit la 300 ÷ 400° C.

$$\begin{array}{ccccc} 2\ H_2 & + & O_2 & = & 2\ H_2O \\ 2\ vol & & 1\ vol & & 0\ vol; \end{array} \qquad (104)$$

Contracțiunea de volum înmulțită cu factorul 2/3 indică hidrogenul inițial din amestec.

c) *ardere cu oxid de cupru la 250° C :* se trece amestecul gazos printr'un tub de cuarț sau sticlă greu fuzibilă (tub Jäger) plin cu grăunțe de oxid de cupru și încălzit la 250°C

$$\begin{array}{ccccccc} H_2 & + & Cu\ O & = & H_2\ O & + & Cu \\ 1\ vol & & 0\ vol & & 0\ vol & & 0\ vol \end{array} \qquad (105)$$

Contracțiunea indică hidrogenul inițial.

La 250° C hidrogenul este ars cantitativ pe când metanul rămâne intact. Se va observa ca temperatura să nu treacă peste 280° C.

6. *Metanul* se determină prin:

a) *ardere cu oxigen :* se adaugă o cantitate măsurată și suficientă de aer sau oxigen, se face arderea prin explozie sau trecând gazul peste platină sau paladiu la 600° C:

$$\begin{array}{ccccc} \underbrace{CH_4 + 2\ O_2}_{3\ vol} & = & \underbrace{CO_2 + 2\ H_2O}_{1\ vol} \\ 1\ vol \quad 2\ vol & & 1\ vol \quad 0\ vol \end{array} \qquad (106)$$

Din reacția (106) rezultă că volumul metanului ars este:

= ½ × contracțiunea de volum sau
= volumul bioxidului de carbon format sau
= ½ × volumul oxigenului consumat.

b) *arderea cu oxid de cupru:* se trece gazul prin tubul de cuarț sau sticlă greu fuzibilă la 600°:

$$\underset{1\text{ vol}}{CH_4} + 4\ \underset{0\text{ vol}}{CuO} = \underset{1\text{ vol}}{CO_2} + 2\ \underset{0\text{ vol}}{H_2O} + 4\ \underset{0\text{ vol}}{Cu} \qquad (107)$$

Cantitatea de bioxid de carbon formată prin arderea metanului se determină prin absorbție în hidrat de potasiu. Contracția finală de volum este egală cu volumul ocupat inițial de metan.

7. *Azotul* se determină prin *diferență:* restul după determinarea tuturor celorlalți componenți este azotul.

Observațiuni. Rezultatul analizei gazelor se dă în volume %.

Dacă condițiunile de temperatură, presiune și umiditate a gazului sunt aceleași când se face măsurarea gazului înainte și după absorbție sau ardere, nu intervine în calcul nici-o corecție.

ANALIZA GAZELOR CU APARATUL HEMPEL

Aparatul Hempel (fig. 20) se compune din:

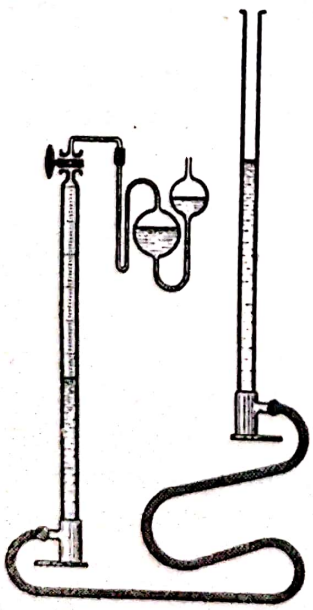


Fig. 20.

Tubul de nivel format dintr'un tub de sticlă de aprox. 110 cmc capacitate și 20 mm ⌀ care printr'un tub de cauciuc de 1 m lungime și prevăzut cu o clemă de închidere este în legătură cu:

Biureta de măsurare formată tot dintr'un tub asemănător cu cel de nivel însă gradat în 0,2 cmc începând de sus unde se termină cu un tub capilar cu sau fără robinet; biureta are 100 cmc. Atât tubul de nivel cât și biureta de măsurare au suporți de fontă.

Pipetele de absorbție conțin fiecare câte o soluție absorbantă; pentru analiza unui amestec gazos este deci nevoie de mai multe pipete care, după natura componentului care se determină și după metoda întrebuințată, au forme diferite (vezi pag. 133). O pipetă de absorbție este formată din două sau patru baloane de 100 ÷ 200 cmc situate la două nivele (când gazul este adus în balonul de jos lichidul din el este împins în balonul superior) și din un tub capilar, îndoit

așa cum se vede în figurile 20 ÷ 24 pe care se poate însemna nivelul lichidului absorbant la începutul determinării.

Legătura între pipetele de absorbție și biureta de măsurare se face printr'un tub capilar îndoit de două ori în unghi drept și legat sticlă pe sticlă prin bucăți de cauciuc.

Diferite forme de pipete:

a) *Pipeta pentru absorbția bioxidului de carbon* (fig. 21) este formată din două balonașe de aprox. 120 cmc situate la nivele diferite și legate între ele prin partea de jos printr'un tub U; balonul inferior în care se face absorbția este la partea de sus — continuat cu tubul capilar U prin care se face legătura cu biureta de măsurare. Balonul superior servește pentru acumularea soluției când în primul balon a fost introdus gazul pentru absorbție;

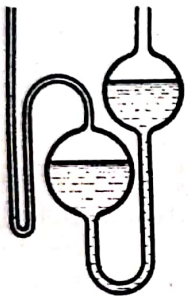


Fig. 21.

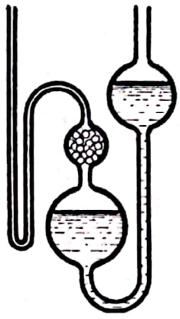


Fig. 22.

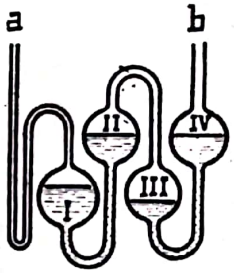


Fig. 23.

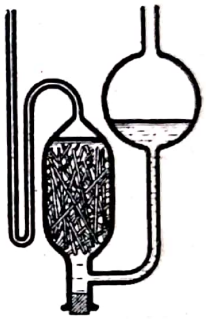


Fig. 24.

b) *Pipeta pentru absorbția hidrocarburilor nesaturate în acid sulfuric fumant* (fig. 22) este asemănătoare cu prima având însă între balonul inferior de absorbție și tubul capilar un al treilea balon mai mic plin cu mărgele de sticlă care măresc suprafața de absorbție;

c) *Pipete pentru soluții rău mirositoare sau care absorb oxigen din aer* de ex. soluția alcalină de pirogalol pentru absorbția oxigenului, soluția amoniacală de clorură cuproasă pentru absorbția oxidului de carbon, apa de brom pentru absorbția hidrocarburilor nesaturate (fig. 23); sunt asemănătoare cu pipeta *a* pentru absorbția bioxidului de carbon însă balonul al doilea (superior) mai este în legătură cu o pereche identică de baloane. In aceste din urmă baloane se pune apă care servește ca izolator între soluția absorbantă din pipeta și aerul atmosferic;

d) *Pipeta pentru lichide + corpuri solide* de ex. pentru absorbția oxigenului prin bastoane de fosfor în apă (fig. 24): balonul inferior este înlocuit cu un flacon care are în partea de jos o deschizătură prin care se introduc corpurile solide;

Scanned with OKEN Scanner

e) *Pipeta pentru arderea unui amestec gazos* (fig. 25) de ex. pentru arderea hidrogenului sau metanului: în locul balonului inferior este un flacon în interiorul căruia se află o spirală de platină care este adusă la incandescență cu un inductor, iar în locul balonului superior este un vas de nivel. Lichidul de închidere este mercurul.

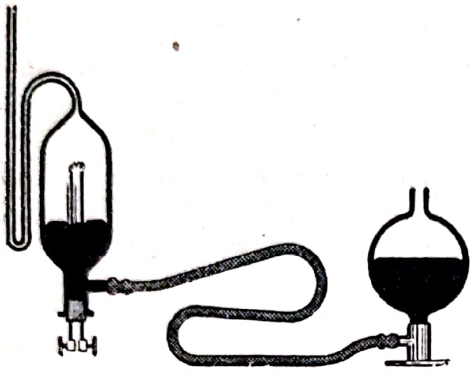


Fig. 25.

Determinarea.

Umplerea pipetelor. Pipetele *a*, *b* și *d* se umple ușor cu o cantitate de soluție absorbantă suficientă ca balonul inferior să fie plin cu lichid. Suflând prin tubul de deasupra balonului superior se face ca lichidul să intre în tubul capilar până la o anumită înălțime.

Umplerea pipetelor cu patru baloane este mai dificilă:

1. Se leagă printr'un tub scurt de cauciuc o pâlnie cu gâtul subțire de tubul capilar al pipetei. In *b* se leagă un tub de cauciuc (fig. 23).

2. Turnând soluția absorbantă prin pâlnie și sugând prin tubul de cauciuc din *b* se aduce în baloanele I și II o cantitate de lichid suficientă ca să umple complect balonul I. Se încearcă din timp în timp dacă cantitatea de lichid este suficientă oprind turnarea lichidului și suflând încet prin *b*.

3. Când am adus lichid suficient în pipete se suge din nou prin *b* astfel ca balonul II să fie plin cu lichid absorbant.

4. Ținând strâns tubul de cauciuc din *b* se desface pâlnia din *a*.

5. Se astupă cu degetul deschizătura tubului capilar *a*.

6. Se desface tubul de cauciuc din *b*.

7. Printr'o pâlnie cu gâtul subțire se toarnă prin *b* o cantitate de apă distilată suficientă ca să umple balonul IV.

8. Liberând deschiderea *a*, lichidul absorbant din II trece în I, iar apa din IV trece în III.

9. Dacă lichidul absorbant nu se ridică până în ramura *a* a tubului capilar se suflă puțin prin *b*.

10. Pipetele pline se țin astupate în *a* cu un tub de cauciuc închis cu o clemă sau o baghetă scurtă de sticlă.

11. Umplerea pipetelor cu patru bule trebue să se facă repede pentru a nu epuiza soluția absorbantă prin contact prea îndelungat cu aerul, de care tocmai, scopul pipetei este să o izoleze.

Luarea probei de gaz.

1. Se toarnă în tubul de nivel atât lichid colorat (apă acidulată cu acid clorhidric și colorată cu câteva picături de metilorange) încât să se poată umple complet biureta de măsurare.

Scanned with OKEN Scanner

2. Deschizând robinetul superior și clema tubului de cauciuc dintre tubul de nivel și biuretă și ridicând tubul de nivel se umple complet biureta de măsurare.

3. Se face legătura între biureta de măsurare și sursa de gaz. Dacă gazul este sub presiune înainte de a lega tubul de cauciuc la biuretă se lasă gazul să iasă prin tub pentru a-l spă a complet de aer.

Dacă gazul este la presiunea atmosferică el este supt în biuretă cu ajutorul vasului de nivel și evacuat de câteva ori.

Când gazul de analizat este într'un rezervor la presiune mare de ex. comprimat în butelii de oțel: nu se leagă niciodată robinetul buteliei direct la aparatul de lucru ci se intercalează o supapă hidraulică formată dintr'un tub T având ramura verticală introdusă într'un cilindru de sticlă plin cu apă. Supapa hidraulică permite ieșirea gazului în atmosferă dacă presiunea lui este mai mare decât coloana de lichid p (fig. 26).

Acest dispozitiv se întrebuințează și atunci când trebue realizată într'o aparatură o presiune constantă: potrivind debitul gazului astfel încât să iasă puțin și prin ramura afundată în apă; presiunea în aparatură rămâne constantă și egală cu p mm. Turnând sau vărsând apa din cilindru putem varia presiunea după dorință; când presiunea necesară este mai mare se pune în cilindru mercur în locul apei.

4. Se absoarbe sau se lasă să intre gaz în biuretă până sub semnul 100 cm.

5. Se închide robinetul de sus al biuretei.

6. Se comprimă gazul ridicând tubul de nivel până când nivelul lichidului ajunge exact la 100 cmc.

7. Se închide clema dintre biuretă și tubul de nivel.

8. Se desface tubul de cauciuc care leagă biureta de sursa de gaz.

9. Se deschide repede și numai pentru un moment robinetul de sus pentru a ieși excesul de gaz din biuretă.

10. Se verifică dacă în biuretă sunt 100 cmc aducând nivelul lichidului din biuretă și din tubul de nivel la aceeași înălțime.

Avem astfel în biuretă 100 cmc amestec gazos la temperatura și presiunea din camera și în stare saturată cu vapori de apă.

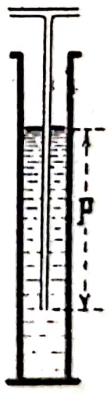


Fig. 26.

Analiza. 1. Se face legătura între biureta de măsurare și pipeta de absorbție prin tubul capilar în U.

2. Se trece gazul din biuretă în pipeta de absorbție deschizând robinetul și ridicând tubul de nivel.

3. După câteva minute (absorbția bioxidului de carbon se face repede, pentru celelalte gaze în câteva minute) se readuce gazul în biuretă lăsând în jos tubul de nivel. Se observă ca nivelul lichidului în tubul capilar al pipetei să ajungă exact unde fusese înainte de absorbție. Trecerea gazului trebue făcută foarte încet pentru ca să nu se formeze picături de lichid pe tubul capilar al pipetei.

Scanned with OKEN Scanner

4. Se închide robinetul.

5. Se citește volumul gazului rămas după absorbție, aducând — cu clema deschisă — lichidul colorat din biuretă și din tubul de nivel la aceeași înălțime (gazul în biuretă la presiune atmosferică).

6. Se repetă operațiunile 3 ÷ 5 până când două citiri consecutive sunt identice arătând că absorbția este terminată.

7. Se urmează cu absorbția componentului următor în pipeta cu soluția absorbantă corespunzătoare, în următoarea ordine:

Bioxidul de carbon în pipeta cu hidrat de potasiu
Hidrocarburile nesaturate în pipeta cu acid sulfuric fumant sau apă de brom
Oxigenul în pipeta cu hidratul de potasiu
Oxigenul în pipeta cu pirogalol sau fosfor
Oxidul de carbon în pipeta cu clorura cuproasă amoniacală.

Se vor executa următoarele analize:

a) Analiza aerului determinând oxigenul;

b) Analiza gazelor de combustie determinând: bioxidul de carbon, oxigenul, oxidul de carbon;

c) Analiza gazului de luminat determinând: bioxidul de carbon, hidrocarburile nesaturate, oxigenul, oxidul de carbon.

ANALIZA GAZELOR CU APARATUL ORSAT

Aparatul Orsat (fig. 27) este cel mai cunoscut aparat pentru analiza tehnică a gazelor. El este construit în diferite variante. In construcția cea mai obișnuită este format din:

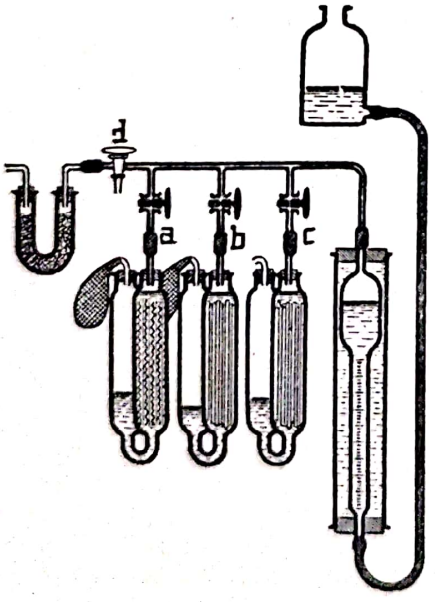


Fig. 27.

a) Biureta de măsurare de 100 cmc, lărgită la partea superioară și gradată pe porțiunea subțire în 0,2 cmc. Biureta este în comunicație pe jos cu o sticlă de nivel iar pe sus cu tubul capilar care o pune în comunicație cu pipetele de absorbție. Pentru a atenua variațiile de temperatură biureta este introdusă într'un tub larg cu apă.

b) Tubul capilar de legătură pune în comunicație biureta de măsurare fie cu atmosfera sau sursa de gaz, printr'un robinet cu trei căi, fie cu fiecare din pipetele de absorbție prin tot atâtea ramificații cu robinete. Legăturile cu biureta sau cu pipetele se fac prin tuburi scurte de cauciuc având grije ca tuburile de sticlă legate să se atingă.

Scanned with OKEN Scanner

c) Pipetele de absorbție în număr de trei sau patru sunt formate din două tuburi largi de sticlă de câte aprox. 120 cmc comunicând între ele pe jos: primul tub este plin cu tuburi subțiri de sticlă care măresc suprafața de absorbție și se termină sus cu un tub capilar prin care se leagă cu puntea capilară de legătura, iar al doilea servind pentru acumularea soluției când se aduce gazul în primul tub, este astupat cu un dop străbătut de un scurt tub de sticlă care face legătura cu un balon de cauciuc subțire. Balonul are scopul de a înmagazina aerul deslocuit prin intrarea soluției în tubul al doilea al pipetei, spre a nu fi înlocuit mereu cu aer proaspăt care ar epuiza prea repede soluțiunile absorbante.

Aparatele Orsat obișnuite au trei sau patru pipete de absorbție pentru:

1. Absorbția bioxidului de carbon în hidrat de potasiu (reactiv 45).
2. Absorbția hidrocarburilor nesaturate în acid sulfuric fumant (reactiv 12) sau în apă de brom (reactiv 18).
3. Absorbția oxigenului în soluție alcalină de pirogalol (reactiv 65).
4. Absorbția oxidului de carbon în soluție amoniacală de clorură cuproasă (reactiv 34).

Determinarea.

Umplerea pipetelor cu soluții absorbante. 1. Se umple vasul de nivel cu lichidul de închidere (apă acidulată cu puțin acid clorhidric și colorată cu câteva picături de metilorange). Este recomandabil ca lichidul de închidere să fie saturat în gazul care se determină, barbotând gazul timp de aprox. 20 minute.

2. Se închid robinetele *a*, *b* și *c* (fig. 27).
3. Se deschide robinetul *d*.
4. Se umple biureta de măsurare cu apă de închidere prin ridicarea vasului de nivel.
5. Se închide robinetul *d*.
6. Se toarnă în prima pipetă aprox. 150 cmc soluție absorbantă.
7. Se deschide robinetul dintre pipetă și tubul capilar de legătură: aerul care a fost în pipetă trece în biuretă iar soluția absorbantă se ridică în pipetă. Se închide robinetul în momentul când lichidul a ajuns la semnul de sub robinetul pipetei.
8. Se repetă operațiile 1 ÷ 7 pentru pipetele următoare.

Luarea probei de gaz. 1. Se umple biureta de măsurare cu lichidul de închidere ridicând sticla de nivel și deschizând robinetul *d*.

2. Se face legătura cu sursa de gaz (când gazul este la presiune mare se ia precauțiunea arătată la pag. 140).
3. Se lasă câteva secunde ca gazul să iasă în atmosferă.
4. Punând robinetul *d* în poziție convenabilă și lăsând în jos vasul de nivel, se umple biureta de măsurare cu gaz până sub semnul 0.
5. Se închide robinetul *d*.
6. Se comprimă gazul în biuretă până în dreptul diviziunei 0 prin ridicarea sticlei de nivel.

Scanned with OKEN Scanner

7. Se închide clema de comunicație cu tubul de nivel (sau se strânge cu mâna cauciucul).

8. Se deschide către atmosferă pentru un moment robinetul *d*: excesul de gaz ese afară.

9. Se verifică volumul gazului din biuretă aducând nivelul lichidului din biuretă și din sticla de nivel la aceiași înălțime. In acest mod avem în biuretă 100 cmc gaz la presiunea și temperatura laboratorului.

Analiza. 1. Ridicând vasul de nivel și deschizând robinetul pipetei pentru absorbția bioxidului de carbon se trece gazul în această pipetă unde se ține 2 ÷ 3 minute (bioxidul de carbon este absorbit repede, celelalte gaze mai încet).

2. Se readuce gazul rămas în biuretă îngrijind ca lichidul absorbant să ajungă până la semnul unde fusese înainte de absorbție.

3. Se citește volumul gazului rămas. Citirea se face ținând lichidul din vasul de nivel la înălțimea lichidului din biuretă.

4. Se repetă operațiile 1÷3 până când absorbția este terminată adică două citiri consecutive (operația 3) sunt identice;

5. Se trece la absorbția componentului următor repetând operațiunile 1 ÷ 4 însă cu pipeta următoare de absorbție. Se va respecta ordinea arătată la pag. 136

Se recomandă ca lichidul absorbant să nu atingă robinetele pipetelor: se evită astfel lipirea robinetelor;

Se vor executa aceleași analize ca pentru aparatul Hempel pag. 136.

Corecție pentru spațiile moarte. Se înțelege prin spațiile moarte volumul tubului de legătură care deși plin cu gaz de cercetat nu este ținut în considerație: în realitate am analizat mai mult gaz decât cel măsurat în biuretă (100 cmc) la care raportăm apoi rezultatele. Diferența este tocmai volumul capilarului de legătură.

Pentru determinarea acestui spațiu se face analiza aerului curat (este preferabil să se ia de afară nu din laborator).

Să presupunem că analizând aerul am găsit *a* % oxigen.

Știind că aerul are 20,8% oxigen, deducem volumul real al aerului analizat din care scăzând 100 cmc găsim volumul spațiilor moarte *v*.

100 cmc aer conțin 20,8 cmc oxigen
100 + *v* cmc aer conțin *a* cmc oxigen

$$\frac{100}{100 + v} = \frac{20{,}8}{a}$$

$$v = 100\left(\frac{a}{20{,}8} - 1\right) \qquad (108)$$

Pentru analizele bine efectuate se va avea în vedere volumul spațiilor moarte determinat în acest mod.

ANALIZA GAZELOR CU BIURETA BUNTE

Spre deosebire de aparatele descrise până acum, cu biureta Bunte absorbția diferiților componenți se face chiar în biureta de măsurare. Precizia mai mare, din această cauză, face ca aparatul Bunte să fie cel mai potrivit pentru analizele tehnice de gaze.

Aparatul (fig. 28) este format din biureta cilindrică de aprox. 120 cmc gradată în 0,2 cmc terminată jos cu un tub capilar cu robinet *a*. Tubul capilar poate fi pus în comunicație, fie cu un vas de nivel, fie cu un vas în care s'a făcut vid. In partea de sus biureta are un robinet cu trei căi *b* care o poate pune în legătură fie cu un mic pahar de sticlă fie, printr'un tub, cu sursa de gaz.

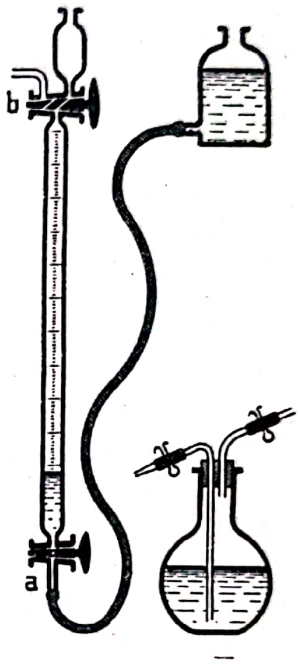


Fig. 28.

Se poate determina:

Bioxidul de carbon cu soluție de hidrat de potasiu (reactiv 45).

Hidrocarburile nesaturate cu apă de brom (reactiv 18).

Oxigenul cu soluție alcalină de pirogalol (reactiv 65).

Oxidul de carbon cu soluție amoniacală de clorură cuproasă (reactiv 34).

Determinarea.

Luarea probei de gaz. 1. Robinetul *a* fiind în comunicație cu sticla de nivel, se umple biureta cu lichidul de închidere (apă acidulată cu acid clorhidric, colorată cu metilorange și saturată cu gazul care trebue analizat).

2. Se leagă sursa de gaz (cu precauțiunea dela pag. 135 când gazul este la presiune mare) cu robinetul *b* după ce s'a lăsat să iasă destul gaz afară ca să spele conducta de cauciuc.

3. Se umple biureta cu gaz până sub semnul 0, lăsând în jos sticla de nivel.

4. Se închide robinetul *b*.

5. Se comprimă gazul în biuretă până exact la semnul 0, ridicând vasul de nivel.

6. Se închide robinetul *a*.

7. Se toarnă apă în paharul de sus al biuretei până la semnul 20 cmc.

8. Se pune în comunicație, deschizând încet robinetul *b*, biureta cu paharul: din cauza presiunii o parte din gaz ese din apă până când se egalează presiunea. Avem astfel în biuretă 100 cmc de gaz la presiunea atmosferică plus coloana de apă din paharul biuretei. In aceste condițiuni se vor face toate citirile următoare.

Analiza. 9. Se pune în comunicație tubul de jos al biuretei cu un stropitor gol în care s'a făcut un vid parțial sugând cu gura

sau cu trompa de vid (stropitorul să nu fie prea mare și vidul nu prea înaintat pentru ca să nu se spargă).

10. Se deschide cu precauțiune robinetul *a*: din cauza depresiunii din stropitor apa de închidere care mai este în biuretă este absorbită în stropitor.

11. Se închide robinetul *a* exact în momentul când lichidul din biuretă trece prin dreptul acestui robinet. Se va avea grije să nu iasă gaz din biuretă.

12. Se introduce tubul *a* într'un creuzet în care s'a pus 20 ÷ 30 cmc soluție absorbantă. Se va respecta ordinea de absorbție (pag. 136) a diferiților componenți din amestecul gazos.

13. Se deschide cu precauțiune robinetul *a*: din cauza depresiunii din biuretă lichidul absorbant intră în biuretă.

14. Se închide robinetul *a*.

15. Se scoate biureta din stativ.

16. Se agită câteva minute pentru a accelera absorbția. Să se apuce biureta cu mâna numai din dreptul robinetelor pentru a nu încălzi gazul.

17. Se repetă operațiunile 12 ÷ 16 până când nu mai intră lichid absorbant în biuretă.

18. Se evacuează tot prin stropitorul cu vid (ca la operația 10) lichidul din biuretă.

19. Se introduce cu atenție prin paharul de sus o vână subțire de apă în biuretă rotind-o în așa mod ca apa să spele pereții biuretei.

20. Se evacuează (ca la operația 10) această apă de spălare.

21. Se repetă încă odată operațiile 19 ÷ 20.

22. Se lasă să intre apă în biuretă prin paharul de sus până la egalizarea presiunei; în pahar să mai rămână apă până la semnul 20 cmc, adică se aduce gazul la presiunea inițială din înaintea absorbției (operația 8). Se va avea grije să nu iasă gaz afară. Se poate lucra și cu ajutorul vasului de nivel.

23. Se închid robinetele *a* și *b*.

24. Se citește volumul gazului rămas.

25. Se continuă în același mod și în ordinea indicată (pag. 136) absorbția celorlalți componenți.

Se vor executa analizele cerute la pag. 136.

Observație. Analiza gazelor cu biureta Bunte este în special indicată atunci când componenții căutați sunt în concentrație mică.

METODA BUNTE MODIFICATĂ

Dificultatea de a avea un vacuum satisfăcător pentru eliminarea lichidului din biuretă și desele insuccese din cauza intrării aerului sau ieșirii gazului din aparat atunci când se elimină lichidul din biuretă sau la spălare, sunt inconveniente care acoperă avantajele importante ale metodei Bunte: precizie mai mare din cauza absorbției

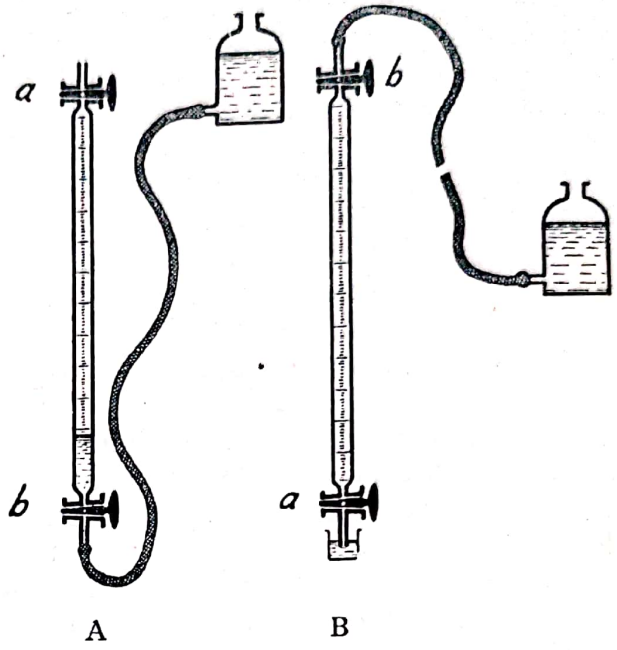
Scanned with OKEN Scanner

gazelor chiar în biureta de măsură, întrebuinţarea soluţiilor proaspete, uşurinţa de transport şi simplitatea aparatului.

Metoda Bunte trebue considerată atât ca metodă precisă de laborator cât şi ca metodă expeditivă de uzină.

Deşi după o oarecare obişnuinţă manipularea biuretei Bunte nu mai prezintă dificultăţi, totuşi primele ezitări în alegerea metodei duce deseori la alegerea alteia încă înainte de a fi experimentată.

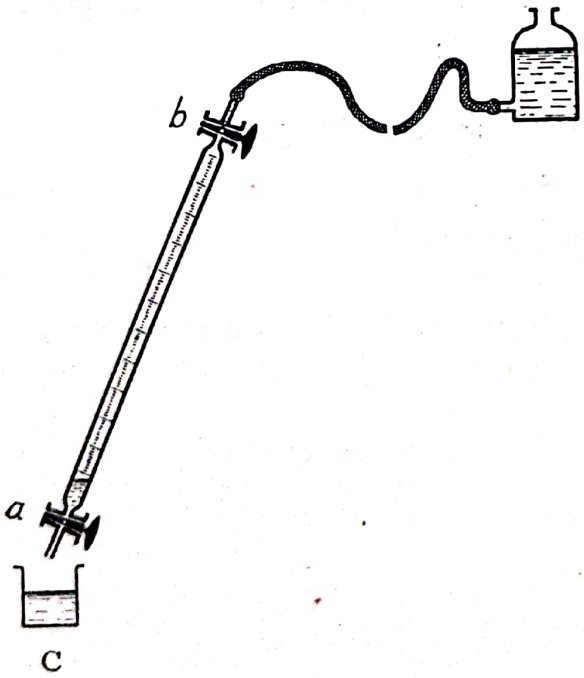
Metoda Bunte modificată înlătură inconvenientele arătate mai sus:



A B

Fig. 29.

Vacuum-ul necesar eliminării soluţiilor din biuretă se face numai lăsând sticla de nivel cât mai jos; se obţine astfel, în condiţiunile pe care le vom descrie, o depresiune suficientă pentru ca lichidul să fie eliminat complet dar destul de încet pentru a nu da loc la scăpări de gaze.



C

Fig. 29.

Spălarea se face cu apă din vasul de nivel evitându-se scăpări de aer în biuretă, eliminările intermediare ale apei de spălare sunt înlăturate.

Aparatul (fig. 29) este o biuretă divizată în 0,1 sau 0,2 cmc şi cuprinzând aprox. 110 cmc gradaţi —10÷0÷100; la capete biureta se termină cu câte un robinet capilar dintre care unul se pune în legătură printr'un tub de cauciuc cu un vas de nivel. Biureta este prinsă la mijloc de stativ printr'o clemă care permite rotirea biuretei în jurul axului precum şi învârtirea ei perpendicular

pe axul său [1]). Pentru determinarea hidrogenului și metanului biureta se poate pune în legătură cu un tub Jäger cu oxid de cupru urmat de o pipetă Hempel cu soluție de hidrat de potasiu. Soba poate fi încălzită electric, cu gaz sau cu o lampă cu alcool. Câteva sticle cu soluții absorbante și capsule mici completează aparatul.

Principiul metodei. Se ia în biuretă, în mod obișnuit, un volum cunoscut de gaz (V_g).

Se elimină lichidul de închidere prin lăsarea vasului de nivel în jos.

Se introduce soluția absorbantă.

Se agită învârtind biureta pentru a accelera absorbția.

Se răstoarnă biureta (legătura la vasul de nivel sus).

Se spală biureta cu apă care curge din vasul de nivel.

Se readuce biureta în poziția inițială.

Se citește contracția de volum.

Dacă prin absorbțiile succesive volumul gazelor din biuretă se micșorează într'atât încât depresiunea prin scoborîrea vasului de nivel nu mai este suficientă pentru evacuarea lichidului, atunci se introduce în biuretă un volum cunoscut de aer curat (compoziție cunoscută: 20,8 oxigen și 79,2 azot) care se ține în seamă la absorbțiile și calculele următoare.

Determinarea hidrogenului și metanului se face prin ardere cu oxid de cupru (la 270° C respectiv 600° C) punând biureta în legătură cu tubul Jäger și pipeta Hempel cu hidrat de potasiu.

Azotul este restul care rămâne după determinarea celorlalte gaze.

Modul de lucru. Vom arăta pe rând:

luarea probei de gaz
determinarea unui component al amestecului gazos
introducerea aerului în aparat
ordinea determinărilor
determinarea hidrogenului și metanului
calcule.

Luarea probei de gaz 1. Robinetul *b* fiind în comunicație cu sticla de nivel, se umple biureta cu lichidul de închidere (apa

---

[1]) Se poate folosi și biureta obișnuită Bunte. In acest caz biureta se răstoarnă și legătura sticlei de nivel se face la tubul capilar de lângă pâhărelul de spălare care rămâne nefolosit. In această poziție se ia gazul de analizat până la diviziunea 90 (rămân încă 10 cmc. soluție de închidere). Toate calculele se raportează la cantitatea de gaz luată pentru analiză

$$V_g = V_b - 10 \text{ cmc.}$$

V_g = volumul amestecului gazos de analizat
V_b = volumul total al biuretei.

V_b se deduce ușor măsurând în biureta răsturnată o cantitate oarecare de lichid de închidere care printr'o nouă răsturnare a biuretei indică volumul spațiului negradat (V_n).

$$V_b = V_n + 110 \text{ cmc.}$$

acidulată cu acid clorhidric și colorată cu metilorange) prin ridicarea sticlei de nivel. (Biureta în poziția *A* fig. 29).

2. Se leagă sursa de gaz la robinetul *a*, după ce s'a lăsat să iasă destul gaz afară ca să spele tubul de cauciuc cu care se face legătura sursei de gaz la biuretă.

3. Se umple biureta cu gaz scoborînd sticla de nivel (robinetele *a* și *b* deschise).

4. Se închide robinetul *a* și se scoate tubul de cauciuc legat la *a*.

5. Se comprimă gazul în biuretă ridicând sticla de nivel până când lichidul ajunge la diviziunea 0.

6. Se închide robinetul *b*.

7. Se deschide un moment robinetul *a* pentru a lăsa excesul de gaz să iasă din biuretă.

8. Se închide robinetul *a* și se deschide *b*.

9. Se verifică volumul gazului la presiunea atmosferică aducând nivelul lichidului din vasul de nivel la aceeași înățime cu cel al lichidului din biuretă și observând dacă este la 0.

10. Se închide robinetul *b*.

Determinarea unui component. 11. Se lasă sticla de nivel cât mai jos (se pune pe podea).

12. Se deschide cu precauțiune robinetul *b* până când tot lichidul ese din biuretă.

Dacă depresiunea produsă prin scoborîrea sticlei de nivel nu este suficientă pentru eliminarea lichidului din biuretă, se intercalează aci operațiunile 30÷36.

13. Se răstoarnă biureta (poziția *B*), rotind-o în jurul axului clemei de susținere.

14. Se umple un păhărel, creuzet, fiolă sau capsulă cu soluția absorbantă specifică pentru componentul care se caută (se va respecta ordinea arătată la punctele 37÷44 de mai jos).

15. Se introduce tubul capilar al robinetului *a* în creuzetul cu soluție absorbantă.

16. Se deschide robinetul *a*. Soluția absorbantă intră în biuretă.

17. Se închide robinetul *a*.

18. Se agită biureta învârtind-o de 10÷15 ori de 180° în jurul axului clemei de susținere.

19. Se repetă operațiunile 14÷18 până când absorbția este completă adică până când, după agitare, nu mai intră lichid absorbant în biuretă. Această precauțiune nu este mereu necesară și dacă soluțiile sunt proaspete sau bine păstrate o singură repetare a operațiunilor 14÷18 este suficientă.

20. Se așează biureta în poziție oblică (poziția C) robinetul *b* fiind în partea superioară.

21. Se pune vasul de nivel deasupra stativului.

22. Se deschide robinetul *b*.

23. Se așează sub robinetul *a* un vas mare pentru a prinde soluția de spălare.

Scanned with OKEN Scanner

24. Se deschide robinetul *a*, lichidul din vasul de nivel intră în biuretă se prelinge pe pereți și curge în vasul de jos.

25. Prin învârtirea biuretei în jurul axului său (în ambele sensuri) soluția spălătoare se prelinge de-a-lungul pereților biuretei spălând-o repede. Când lichidul care se scurge din robinetul *a* este de culoarea roșie a lichidului din vasul de nivel, spălarea este terminată.

26. Se închide robinetul *a*.

27. Se readuce biureta în poziția inițială *A* (robinetul *b* jos).

28. Se citește volumul gazului rămas aducând gazul din biuretă la presiunea atmosferică (ca la operația 9).

Diferența față de volumul inițial este volumul gazului care a fost absorbit.

29. Se continuă analiza gazului determinând componentele următoare (în ordinea arătată la punctele 37÷44) prin repetarea operațiilor 11÷28 cu soluțiile absorbante corespunzătoare.

Introducerea aerului în aparat. Dacă, cum am menționat la punctul 12, depresiunea produsă prin scoborîrea sticlei de nivel nu este suficientă pentru eliminarea lichidului din biuretă, se intercalează între 12 și 13 următoarele operațiuni prin care se introduce în biuretă un volum cunoscut de aer curat.

30. Se citește volumul gazului rămas în biuretă la presiunea atmosferică (ca la punctul 9).

31. Se lasă sticla de nivel cât mai jos.

32. Se deschide robinetul *b* (lichidul scoboară).

33. Se închide robinetul *b*.

34. Se deschide robinetul *a*: o cantitate de aer intră din cauza depresiunii în biuretă.

35. Se închide robinetul *a*.

36. Se citește volumul gazului din biuretă la presiunea atmosferică. Diferența între citirile dela operațiile 36 și 30 reprezintă volumul aerului care a intrat în aparat. Acest volum *Va* se va ține în socoteală la calcule (punctele 67÷69).

Ordinea determinărilor. Componenții amestecului gazos de analizat se determină în ordinea următoare:

37. *Bioxidul de sulf* cu soluție absorbantă de iod (reactivul 53).

$$SO_2 + I_2 + 2\ H_2O = H_2SO_4 + 2\ HI \qquad (109)$$

38. *Bioxidul de carbon* cu soluție absorbantă de hidrat de potasiu (reactivul 45). Absoarbe și bioxidul de sulf.

$$CO_2 + 2\ KOH = K_2CO_3 + H_2O \qquad (110)$$

39. *Hidrocarburi nesaturate* cu soluție absorbantă de brom (reactivul 18).

Este necesar ca după absorbția hidrocarburilor nesaturate să se absoarbă vaporii de brom care rămân în biuretă, cu soluția de hidrat de potasiu (reactivul 45). Numai așa diferența de volum arată volumul real al hidrocarburilor absorbite.

Scanned with OKEN Scanner

40. *Oxigenul* cu soluție absorbantă de pirogalol (reactivul 65). Absoarbe și bioxidul de sulf și bioxidul de carbon.

41. *Oxidul de carbon* cu soluție absorbantă de clorură cuproasă în amoniac (reactiv 34). Absoarbe și oxigenul.

42. *Hidrogenul* prin ardere cu oxid de cupru la 270°C (operațiile 45÷51).

43. *Metanul* prin ardere cu oxid de cupru la 600°C (operațiile 54÷57).

44. *Azotul* restul.

Determinarea hidrogenului și metanului prin ardere (fig. 30).

45. După determinarea oxidului de carbon se leagă robinetul *a* al biuretei cu tubul Jäger cu oxid de cupru continuat cu pipeta Hempel cu hidrat de potasiu (reactivul 45).

46. Se încălzește tubul Jäger cu soba sa la 270° C (se va observa ca rezervorul termometrului să fie lângă tubul Jäger).

47. Se notează nivelul soluției din pipeta Hempel în tubul său capilar.

48. Se deschid robinetele *a* și *b*.

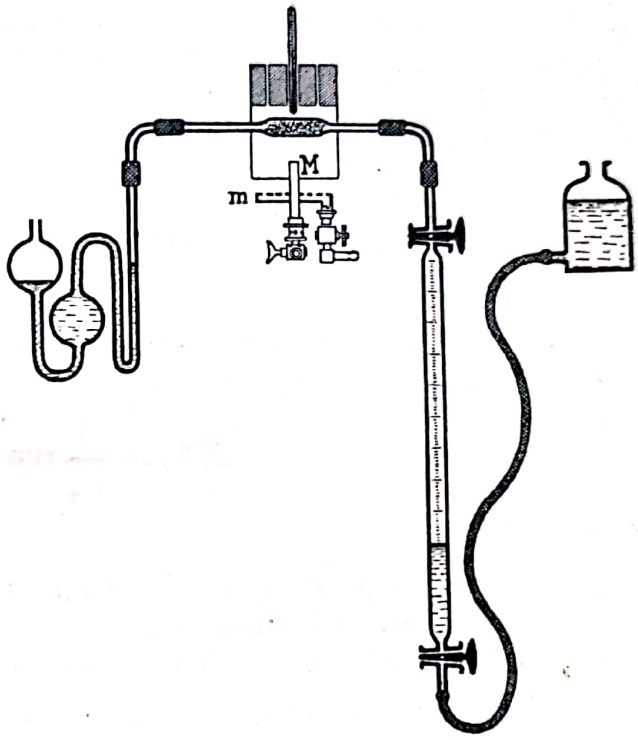


Fig. 30.

49. Se trece gazul într'un sens și într'altul (ridicând și scoborînd sticla de nivel) prin tubul Jäger.

50. Se aduce soluția din pipeta Hempel la nivelul inițial (operația 47).

51. Se măsoară volumul rămas al gazului la presiunea atmosferică (ca la operația 9).

52. Se repetă operațiunile 48÷55 până la constanță de volum.

53. Contracția reprezintă volumul hidrogenului din gazul de analizat:

$$H_2 + Cu\,O = Cu + H_2\,O \qquad (111)$$

54. *Se îndepărtează termometrul.*

55. Se ridică temperatura sobei până la roșu viu (600° C).

56. Se repetă operațiile 47÷52 în aceste condițiuni.

57. Contracția măsurată reprezintă volumul metanului din gazul de analizat:

$$CH_4 + 4\ Cu\ O = 4\ Cu + 2\ H_2O + CO_2 \qquad (112)$$

$$CO_2 + 2\ KOH = K_2\ CO_3 + H_2O \qquad (113)$$

58. Restul de gaz din biuretă este azot.

59. Trebue observat că înainte de determinarea hidrogenului și metanului oxidul de cupru din tubul Jager, transformat în cupru de analizele anterioare, să fie regenerat trecând aer prin tubul încălzit. Această operație se poate face legând înainte de analiză tubul Jäger la robinetul *a* al biuretei și desfăcând legătura cu pipeta Hempel. Trecerea aerului se face ridicând și scoborând încet, de mai multe ori sticla de nivel;

Observație: Să nu pătrundă apă sau mai cu seamă soluție de hidrat de potasiu în tubul Jäger.

Calcul:

60. Când nu se introduce aer suplimentar, procentul unui component în amestecul analizat este:

$$X\% = \frac{A}{V_g}\ 100 \qquad (114)$$

în care:

A = Contracția de volum corespunzătoare absorbției sau arderii componentului X.

V_g = Volumul gazului luat pentru analiză (operația 9).

61. Când s'a introdus aer suplimentar trebue să se țină seama de oxigenul și azotul corespunzător precum și de faptul că oxigenul poate fi absorbit odată cu unii componenți ai amestecului gazos inițial.

62. Pentru a trece direct la cazul cel mai general presupunem că a trebuit să introducem aer după absorbția fiecărui component și anume:

după determinarea	s'a introdus
Bioxidului de sulf	
Bioxidului de carbon	a_{CO_2} cmc aer
Hidrocarburilor nesaturate . . .	a_{HN} » »
Oxigenului	a_{O_2} » »
Oxidului de carbon	a_{CO} » »
Hidrogenului	nu trebue introdus aer
Metanului	

Procentul fiecărui component în amestecul inițial se calculează astfel:

63. *Bioxidul de sulf* ca la punctul 60.

$$SO_2\% = \frac{A_{SO_2}}{V_g} 100 \qquad (115)$$

64. *Bioxidul de carbon*

$$CO_2\% = \frac{A_{CO_2}}{V_g} 100 \qquad (116)$$

65. *Hidrocarburi nesaturate*

$$\text{Hidroc. nesat. } \% = \frac{A_{HN}}{V_g} 100 \qquad (117)$$

66. *Oxigen*

$$O_2\% = \frac{A_{O_2} - \frac{20,8}{100}(a_{CO_2} + a_{HN} + a_{AO_2})}{V_g} 100 \qquad (118)$$

67. *Oxidul de carbon*

$$CO\% = \frac{A_{CO} - \frac{20,8}{100} \cdot a_{CO}}{V_g} 100 \qquad (119)$$

68. *Hidrogen*

$$H_2\% = \frac{A_{H_2}}{V_g} 100 \qquad (120)$$

69. *Metan*

$$CH_4\% = \frac{A_{CH_4}}{V_g} 100 \qquad (121)$$

70. *Azotul*

$$N_2\% = \text{restul până la } 100\ \% \qquad (122)$$

71. De cele mai dese ori este necesară cel mult o singură introducere de aer.

ANALIZA TEHNICĂ A GAZELOR CU APARATUL OTT

Aparatul Ott — montat în cutie transportabilă, permite analiza următoarelor gaze:

Bioxidul de carbon prin absorbție în soluție de hidrat de potasiu
Hidrocarburi nesaturate prin absorbție în acid sulfuric fumant
Oxigenul prin oxidarea fosforului
Oxidul de carbon prin oxidare în suspensie de pentoxid de iod urmată de absorbția bioxidului de carbon format în hidrat de potasiu
Hidrogenul prin ardere peste oxid de cupru la 270° C
Metanul prin ardere peste oxid de cupru la 600° C.

Lipsa spațiilor moarte (a se vedea pag. 138) face ca preciziunea să fie mai mare ca la aparatele Hempel și Orsat.

Aparatul (fig. 31) este format din următoarele elemente principale:

a) *Biureta de măsurare* este identică cu biureta Bunte descrisă anterior (pag. 136). Ea este înconjurată de un cilindru cu apă care evită variațiile prea mari de temperatură. Robinetul inferior pune în legătură biureta cu vasul de nivel iar robinetul de sus, cu trei căi, face legătura fie cu paharul de deasupra fie cu tubul capilar de legătură cu pipetele de absorbție;

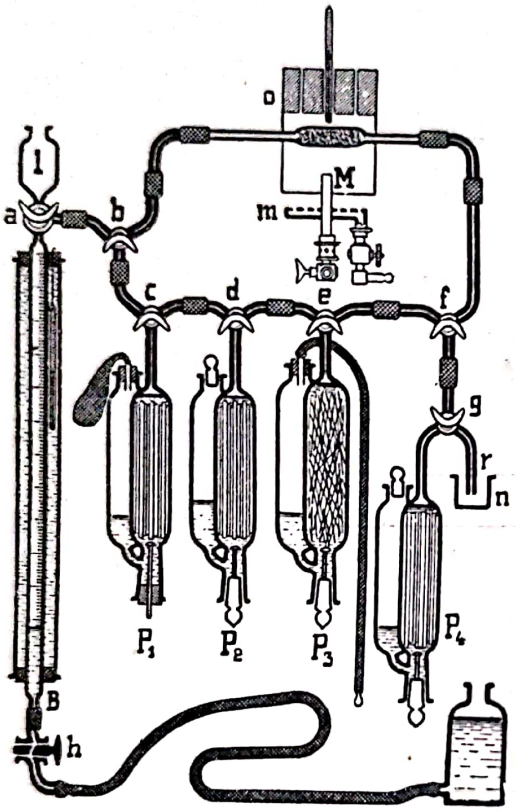


Fig. 31.

b) *Pipetele de absorbție* sunt analoage celor dela aparatul Orsat:

P_1 conține hidrat de potasiu (reactiv 45) pentru absorbția bioxidului de carbon

P_2 conține acid sulfuric fumant (reactiv 12) pentru absorbția hidrocarburilor nesaturate

P_3 conține bastonașe de fosfor în apă pentru oxidarea și absorbția oxigenului

P_4 conține suspensie de pentoxid de iod (reactiv 62) în acid sulfuric fumant pentru oxidarea oxidului de carbon.

c) *Tubul și soba de combustie:* determinarea hidrogenului și a metanului se face prin combustie, trecând gazul peste oxid de cupru încălzit în soba *o* într'un tub Jäger de cuarț. Soba este încălzită fie cu becul mic *m* care ridică temperatura la 270÷300° C pentru determinarea hidrogenului fie cu becul mare *M* care ridică temperatura la aprox. 600° C pentru determinarea metanului. Temperatura de 270÷300 este indicată de un termometru.

d) *Tubul capilar de legătură* permite, cu ajutorul robinetelor *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* și *g*, facerea legăturilor atât între elementele aparatului cât și cu exteriorul.

Mersul determinării.

1. Ridicând vasul de nivel — robinetul *h* fiind deschis iar *a* în comunicație cu paharul *l* — se umple biureta cu lichid de închi-

dere (apă acidulată cu acid clorhidric și colorată cu câteva picături de metilorange).

2. Se umple în modul arătat la aparatul Orsat pipetele de absorbție cu lichidele respective până *exact* sub robinetele pipetelor.

Luarea probei de gaz. 3. Se face legătura în *r* cu sursa de gaz de preferință intercalând și filtrul cu vată al aparatului. Dacă gazul este la presiune mare se ia precauțiunea arătată la pag. 135 intercalând supapa hidraulică.

4. Se lasă să treacă câtva timp gazul prin *r-g-f-e-d-c-b-a-l* pentru îndepărtarea urmelor de alte gaze din tubul capilar de legătură.

5. Prin învârtirea robinetului *a* se prinde în biuretă ceva mai mult de 100 cmc de gaz.

6. Se închide robinetul *a*.

7. Se scoate tubul de cauciuc din *r* punând sub acest tub un vas mic de sticlă sau un creuzet *n*.

8. După ce se așteaptă ca picăturile de lichid aderente la pereții biuretei *B* să curgă jos (dacă ele sunt în cantitate prea mare biureta trebue spălată) se aduce meniscul lichidului de închidere până exact la diviziunea 100 cmc ridicând vasul de nivel.

9. Se închide robinetul *h*.

10. Se agită, suflând prin tubul de cauciuc, lichidul din mantaua exterioară a biuretei a cărui temperatură — se citește la termometrul din manta — trebue să fie egală cu a camerii.

11. Se elimină excesul de gaz prin *r* deschizând pentru un moment robinetul *a*: Avem acum în biuretă 100 cmc gaz în stare saturată cu vapori de apă, la temperatura dată de termometrul din mantaua de apă a biuretei și la presiunea atmosferică din acel timp. Toate citirile ulterioare vor fi făcute în aceleași condițiuni: 3° C diferența de temperatură sau 7 mm Hg diferența de presiune schimbă volumul gazului și deci rezultatul determinării cu 1%. Se verifică volumul gazului citind volumul lui după ce l'am adus la presiune atmosferică ridicând vasul de nivel până la înălțimea lichidului din biuretă.

Determinarea bioxidului de carbon.

12. Se toarnă în *l* puțin lichid colorat din vasul de nivel, cu care se umple tubul de legătură dela *a* până la *r*.

13. Se face cu robinetul *a* legătura între *B* și tubul capilar de legătură.

14. Se deschide cu precauțiune robinetul *h*.

15. Se ridică încet vasul de nivel astfel ca lichidul de închidere din tubul de legătură să ajungă până exact la marginea din dreapta a robinetului *c*. Lichidul de închidere curge în creuzetul *n*

16. In acest moment se face cu ajutorul robinetului *c* legătura cu pipeta P_1.

17. Se aduce tot gazul în această pipetă astfel încât lichidul de închidere din biuretă să ajungă până la marginea din stânga a robinetului *c*.

Scanned with OKEN Scanner

18. Se închide robinetul *c*.

19. Când absorbția este terminată, se readuce gazul rămas în biureta *B* lăsând sticla de nivel în jos, până când soluția absorbantă din pipetă ajunge exact la marginea de jos a robinetului *c*.

20. Se lasă mai departe vasul de nivel în jos, absorbind lichid de închidere din creuzetul *n*, până când lichidul trece în biuretă.

21. Se închide robinetul *a*.

22. Se citește volumul de gaz rămas: citirea se face aducând meniscul lichidului din vasul de nivel la aceiași înălțime cu meniscul lichidului din biuretă.

Diferența față de volumul anterior al amestecului gazos dă % conținutul de bioxid de carbon.

23. Pentru a verifica dacă absorbția a fost complectă se repetă operațiunile 13÷22 până când la două citiri consecutive volumul gazului rămâne constant.

Determinarea hidrocarburilor nesaturate.

24. Se repetă operațiunile 13÷22 trecând de 2÷3 ori amestecul gazos însă în pipeta P_2 cu acid sulfuric fumant. Absorbția durează 5 minute.

25. După ultima trecere se aduce: cu aceleași precauțiuni, gazul în pipeta P_1 pentru absorbția vaporilor de bioxid de sulf în hidrat de potasiu.

26. Diferența de volum măsurată ca în operația 22 dă % conținutul de hidrocarburi nesaturate.

Determinarea oxigenului.

27. Se repetă operațiile 13÷22 trecând gazul în pipeta P_3 cu bastonașe de fosfor în apă. Când ceața care se formează la început a dispărut, absorbția este terminată.

Intru cât de obiceiu toate gazele tehnice conțin mai mult sau mai puțin oxigen, neformarea cetei indică o incomplectă absorbție a hidrocarburilor nesaturate a căror prezență, chiar ca urme, împiedică oxidarea fosforului. In acest caz se repetă absorbția hidrocarburilor nesaturate.

Determinarea oxidului de carbon.

28. Se trece gazul de câteva ori (asemănător operațiilor 13÷19) ținându-l de fiecare dată câte aprox. 2 minute în pipeta P_4 cu suspensie de pentoxid de iod: prezența oxidului de carbon în amestecul gazos este indicată printr'o colorare în verde (la concentrații mici), sau în brun (la concentrații mai mari) a suspensiei din cauza iodului rezultat din reducerea pentoxidului. Această colorație dispare prin reoxidarea iodului de către acidul sulfuric fumant. Dacă coloratia nu dispare se adaugă după terminarea analizei câțiva cmc de acid sulfuric fumant cu 25% SO_3. Când coloratia nu mai reapare prin circulația gazului reacțiunea dintre oxidul de carbon și pentoxidul

de iod este terminată. Prin această reacţiune volumul amestecului gazos nu se schimbă întru cât oxidul de carbon este transformat în acelaşi volum de bioxid de carbon.

29. Cu precauţiunile cunoscute în privinţa lichidului de închidere se trece gazul în pipeta P_1 unde se absoarbe bioxidul de carbon şi vaporii de anhidridă sulfurică. Urmează trecerea în biureta de măsurare şi citirea contracţiunei care reprezintă volumul oxidului de carbon absorbit.

Umplerea tubului capilar de legătură cu azot.

Pentru evitarea erorilor din cauza spaţiilor moarte în timpul determinării hidrogenului şi metanului se umple tubul capilar de legătură cu azot. Acest azot este obţinut în pipeta cu fosfor prin îndepărtarea oxigenului din aer.

30. Se face comunicaţia: *l-a-b-c-d-e-f-g-r* lăsând să curgă tot lichidul de închidere din tubul capilar de legătură.

31. Se face comunicaţia: P_3-*e-f-g-r* cu atmosfera.

31. Se umple pipeta P_3 cu aer sugând prin tubul de cauciuc al acestei pipete.

32. După ce absorbţia oxigenului din acest aer este terminată (ceaţa albă formată la început a dispărut) se face comunicaţia P_3-*e-f-* tubul Jäger-*b-a-l* lăsând să treacă o cantitate suficientă de azot pentru alungarea aerului şi umplerea acestei porţiuni a tubului capilar cu azot.

33. Se face legătura P_3-*e-d-c-b-a-l* umplând şi această porţiune a tubului cu restul de azot din pipeta P_3. La sfârşitul acestei operaţiuni nivelul lichidului din pipeta P_3 trebue adus până exact sub robinetul *e*.

Determinarea hidrogenului se face prin ardere peste oxid de cupru la 270° C.

34. Se stabileşte comunicaţia *B-a-b*-tubul Jäger-*f-e-d-c*-P_1.

35. Se aprinde becul mic *m* de gaz potrivind temperatura aşa ca termometrul al cărui rezervor este lipit de tubul Jäger să arate 270÷300° C.

36. Se trece gazul de mai multe ori din *B* în P_1 şi invers, cu ajutorul sticlei de nivel până când volumul gazului rămâne constant. Se observă să nu pătrundă lichid în tubul Jäger.

37. La ultima trecere se aduce nivelul lichidului în P_1 până exact sub robinetul *c*.

38. Se citeşte volumul gazului râmas în biuretă după ce se verifică dacă temperatura indicată de termometrul din mantaua de apă a biuretei nu a variat.

Contracţiunea de volum prin această ardere reprezintă % conţinutul amestecului gazos în hidrogen.

Determinarea metanului se face prin ardere peste oxid de cupru la 600° C.

39. Se îndepărtează termometrul sobei.

40. Se aprinde becul mare *M* lăsând să se ridice temperatura la aprox. 600° C (roșu deschis).

41. Se repetă în aceste condițiuni operațiile 34÷38.

Contracțiunea de volum reprezintă % conținutul amestecului gazos în metan.

Determinarea azotului: restul gazului rămas în biureta după determinările celorlalți componenți reprezintă % conținutul în azot.

Regenerarea oxidului de cupru: după fiecare analiză se regenerează oxidul de cupru prin oxidarea cuprului cu aer atmosferic.

42. Se face legătura tubului *r* cu o trompă de apă.

43. Se face comunicația *l-a-b*-tubul Jäger-*f-g-n*.

44. Se aprinde becul *M* aducând tubul Jäger la roșu închis.

45. Se lasă să treacă aer prin tubul Jäger până când conținutul tubului redevine la rece, negru.

Observații. Toate citirile de gaz se fac la presiunea atmosferică adică ținând nivelul lichidului de închidere din sticla de nivel la înălțimea meniscului din biuretă.

Lichidul din pipetele de absorbție să nu atingă partea șlefuită a robinetului pentru a evita lipirea robinetelor.

Se va analiza gazul de luminat determinând: bioxidul de carbon, hidrocarburile nesaturate, oxigenul, oxidul de carbon, hidrogenul, metanul și azotul.

DENSITATEA GAZELOR

APARATUL BUNSEN-SCHILLING

Distingem:

Greutatea specifică reprezentând greutatea unității de volum.

Densitatea în raport cu aerul reprezentând raportul dintre greutatea unui volum de gaz și greutatea unui volum egal de aer în condițiuni normale (°C și 760 mm Hg).

Principiul determinării densității gazelor cu aparatul Bunsen-Schilling.

Lăsând două gaze care se găsesc la aceiași presiune să iasă afară printr'o deschidere mică, greutățile lor specifice sunt proporționale cu pătratul timpurilor de scurgere.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatul (fig. 32) este format dintr'un cilindru mare de sticlă în care este suspendat — coaxial — un al doilea cilindru de sticlă deschis la partea inferioară. In capacul cilindrului interior se află: deschiderea *a* pentru intrarea gazului, deschiderea *b* pentru evacuarea gazului, deschiderea *c* care are un orificiu mic pentru eşirea gazului în timpul determinării şi un termometru. Pe cilindrul interior sunt sus şi jos două semne între care se măsoară cantitatea de gaz care trece prin orificiu.

Etalonarea aparatului. 1. Se pune apă în cilindrul exterior până în dreptul unui semn gravat pe acest cilindru.

2. Se închid robinetele deschiderilor *a*, *b* şi *c*.

3. Se ridică cilindrul interior până afară din apă şi se reintroduce din nou plin cu aer, în apă.

4. Se deschide *c* şi se determină cu un cronometru timpul scurs între momentele când apa trece în cilindrul interior prin dreptul celor două semne.

5. Se repetă de câteva ori această determinare şi se ia media.

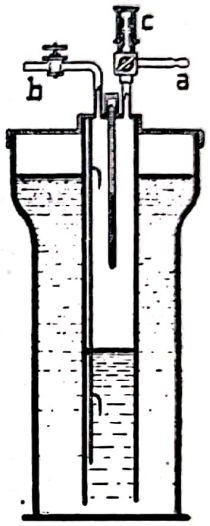


Fig. 32.

Determinarea. 6. Se deschide *b* şi se închide *a* şi *c*.

7. Se lasă să intre gaz în aparat prin *b*. La nevoie se ajută intrarea gazului ridicând cilindrul interior. Dacă gazul se află la presiune mare (de ex. în butelii de oţel) se va lua precauţiunea arătată la pag. 135.

8. Se deschide *a* şi se închide *b*: gazul ese afară din aparat.

9. Se repetă de câteva ori operaţiile 6÷8 pentru a evacua din aparat orice urmă de aer sau alt gaz diferit de cel pe care îl cercetăm.

10. Se repetă operaţiile 6÷7.

11. Se repetă operaţiile 4÷5.

Calcul:

n sec. = timpul pentru scurgerea aerului (umed)
n_1 sec. = timpul pentru scurgerea gazului (umed)
t °C = temperatura la care s'a făcut determinarea
D_t = densitatea gazului în raport cu aerul la t °C
S_o kg/mc = greutatea specifică a gazului uscat (o °C şi 760 mm Hg)
S_t kg/mc = idem la t °C
V_o kg/mc = greutatea specifică a vaporilor de apă (la o °C şi 760 mm Hg) = 0,804 kg/mc
V_t kg/mc = greutatea specifică a vaporilor de apă la t °C

$$V_t = V_o \frac{273}{273 + t} = 0{,}804 \frac{273}{273 + t} = \frac{219{,}5}{273 + t} \qquad (123)$$

b mm Hg = tensiunea vaporilor la t °C
A_o kg/mc = greutatea specifică a aerului uscat (la 0 °C și 760 mm Hg) = 1,293 kg/mc
A_t kg/mc = idem la t °C

$$A_t = A_o \frac{273}{273 + t} = 1{,}293 \frac{273}{273 + t} = \frac{353}{273 + t} \qquad (124)$$

Densitatea gazului umed în raport cu aerul umed :

Conform principiului arătat la pag. 152:

$$D_t = \frac{n_1^2}{n^2} = \left(\frac{n_1}{n}\right)^2$$

Greutatea specifică a gazului uscat la t C°

1 mc aer umed cuprinde :

$\frac{760 - b}{760}$ mc aer uscat cu greutatea specifică A_t

$\frac{b}{760}$ mc vapori de apă cu greutatea specifică V_t

1 mc gaz umed analizat cuprinde :

$\frac{760 - b}{760}$ mc gaz uscat cu greutatea specifică S_t

$\frac{b}{760}$ mc vapori de apă cu greutatea specifică V_t

In condițiile determinării :

$$D_t = \frac{\frac{760 - b}{760} S_t + \frac{b}{760} V_t}{\frac{760 - b}{760} A_t + \frac{b}{760} V_t} \qquad (125)$$

de unde :

$$S_t = \frac{[(760 - b)\ A_t + b\ V_t]\ D_t - b V_t}{760 - b} \qquad (126)$$

$$S_t = A_t\ D_t + V_t\ (D_t - 1)\ \frac{b}{760 - b} \qquad (127)$$

Greutatea specifică a gazului (uscat) la 0 °C

$$S_o = S_t \frac{237 + t}{237} \qquad (128)$$

LITERATURĂ

BRUCKNER H.: Techniche Gase und deren Eigenschaften (Handbuch der Gasindustrie Bd. VI). Oldenbourg-München (1937).
BUNTE H.: Gaskursus. Gas-Chemie und Anleitung zu den praktischen Übungen beim Ferienkursus für Gaseningenieure. Oldenbourg-München (1921).
BUNTE K., SCHNEIDER A.: Zum Gaskursus. Physikalische und Chemische Grundlagen der Gasindustrie und Brennstofftechnik mit Anleitung für gastechnische Untersuchungen. Oldenbourg-München (1929).
GREENHOOD C. H.: Industrial Gases, Cox-London (1920).
HEMPEL W.: Gasanalytische Methoden. Vieweg-Braunschweig (1913).
MUHLERT F., DREWS K.: Technische Gase, ihre Herstellung und ihre Verwendung (Chemie und Technik der Gegenwart. Bd. IX). Hirzel-Leipzig (1928).
WINKLER C., BRUNCK O.: Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Felix-Leipzig (1927).
MANUGHIEVICI C.: Analiza gazelor. S.R.T.-Timişoara (1926).

Scanned with OKEN Scanner

NITROMETRUL LUNGE

Nitrometrul Lunge servește pentru determinarea conținutului de acid azotic sau azotos, liber sau combinat, de ex. în amestecuri de acid sulfuric și gaze nitroase, salpetru, dinamită, etc.

Principiul: Dacă se agită o soluție conținând nitrați sau nitriți cu acid sulfuric concentrat și mercur, compușii oxigenați ai azotului sunt reduși până la oxid de azot, care este apoi măsurat volumetric. Se formează un corp intermediar instabil de culoare albastră care apoi se descompune în acid sulfuric și oxid de azot.

$$2\ HNO_3 + 2\ Hg_2 + 4\ H_2SO_4 = 2\ Hg_2SO_4 + 4\ H_2O + 2\ SO_5NH \qquad (129)$$

$$2\ SO_5NH + Hg_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2\ SO_5NH_2 \qquad (130)$$

$$2\ SO_5\ NH_2 = 2\ H_2SO_4 + 2\ NO \qquad (131)$$

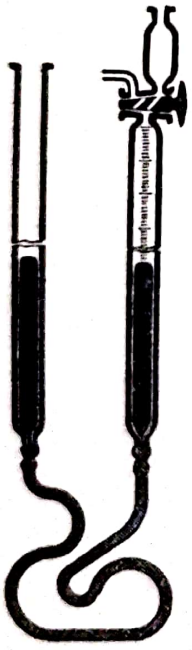


Fig. 33.

Din cantitatea formată și măsurată de oxid de azot se deduce conținutul substanței analizate în nitriți sau nitrați.

Aparatul (fig. 33). Nitrometrul Lunge este construit în diferite variante care diferă în special după natura substanței care se analizează. Vom descrie aici aparatul obișnuit întrebuințat pentru analiza substanțelor ușor solubile în apă sau în acid sulfuric.

O biuretă analoagă biuretei Bunte întrebuințată în analiza gazelor (pag. 145) de 100 cmc gradată în 0,1 cmc are la partea superioară un robinet cu trei căi comunicând de o parte cu un mic pahar iar de altă parte cu un tub lateral. La partea inferioară biureta comunică printr'un tub de cauciuc bine legat cu un tub de nivel.

Lichidul de închidere este mercurul care servește și pentru reacțiune.

Determinarea. 1. Se umple biureta cu mercur, turnându-l prin tubul de nivel astfel încât biureta să se umple de jos în sus pentru a nu rămâne bule de aer aderente la pereții biuretei.

2. Se toarnă cu o pipetă gradată în 0,01 cmc o cantitate (0,5÷5 cmc) soluție de analizat astfel încât să se formeze 10÷20 cmc oxid de azot (pentru a avea o precizie suficientă). Cantitatea corespunzătoare acestui volum de gaz se determină printr'o încercare preliminară aproximativă cu o cantitate mică de soluție sau se deduce prin calcul dacă se cunoaște aproximativ concentrația și natura soluției.

3. Se lasă în jos tubul de nivel.

4. Se absoarbe soluția din pahar în biuretă deschizând cu precauțiune robinetul și observând să nu intre aer în biuretă.

5. Se închide robinetul.

6. Se toarnă în pahar 2÷3 cmc de acid sulfuric 98% liber de azot (se controlează acidul printr'o încercare oarbă) prelingând acidul astfel ca să spele pereții paharului.

7. Se absoarbe acest acid în biuretă ca la operația 4.

8. Se repetă spălarea cu 1÷2 cmc acid (operațiile 6÷7).

9. Se scoate biureta din stativ.

10. Se agită 1÷2 minute ținând biureta aproape în poziție orizontală observând: *a)* să ținem biureta numai de extremități pentru a nu încălzi cu mâna gazul ce se formează și *b)* ca acidul sulfuric din biuretă să nu ajungă în contact cu tubul de cauciuc.

11. Se citește cantitatea de gaz formată. Citirea se face aducând gazul la presiunea atmosferică: meniscul mercurului în vasul de nivel trebue să fie mai sus decât suprafața mercurului din biuretă și anume cu câte o diviziune pentru 7 diviziuni de acid din biuretă. Potrivirea precisă a presiunii gazului în biuretă se face turnând câteva picături de acid sulfuric în paharul biuretei și deschizând cu precauțiune robinetul: după cum gazul din biuretă are tendința să iasă din biuretă sau acidul din pahar să intre în biuretă se stabilește presiunea atmosferică coborând resp. ridicând puțin tubul de nivel.

12. Se citește în această situație volumul gazului în biuretă, presiunea barometrică și temperatura (alături de biuretă).

Dacă acum se absoarbe o cantitate de aer în biureta gazul se colorează în brun prin oxidarea

$$NO + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow NO_2 \qquad (132)$$

In acest mod se verifică prezența oxidului de azot în biuretă.

13. Se evacuează biureta de acid prin tubul lateral, ridicând tubul de nivel.

14. Se introduce pe sus puțin acid sulfuric în biuretă pentru spălarea ei de resturile de sulfat mercuros.

15. Se elimină și acest acid ca la operația 13.

Aparatul este acum gata pentru o nouă determinare.

Observație: Acidul sulfuric întrebuințat în această determinare trebue să aibă o concentrație între 75÷97% H_2SO_4. Un acid mai concentrat desvoltă bioxid de sulf iar unul prea diluat formează o

spumă cenușie de mercur și sulfat mercuros care îngreunează determinarea. Concentrația recomandabilă mai sus trebue observată ținând seama și de apa cu care se aduce în nitrometru corpul de analizat.

Calcul:

V_t cmc = volumul gazului citit în biuretă (operația 12)
V_o cmc = volumul gazului redus la condițiunile normale 0 °C și 760 mm Hg
t °C = temperatura camerii
B mm Hg = presiunea barometrică citită
B_o mm Hg = presiunea atmosferică redusă la 0° (pag. 138).

Volumul de gaz V_t se reduce la condițiunile normale prin formula cunoscută

$$V_o = V_t \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{B_o}{760} \qquad (133)$$

1 cmc oxid de azot (redus la condițiunile normale)

corespunde la:

3,7963 mg	$NaNO_3$	Azotat de sodiu
3,0818 mg	$NaNO_2$	Azotit de sodiu
4,5152 mg	KNO_3	Azotat de potasiu
3,8008 mg	KNO_2	Azotit de potasiu
3,5748 mg	NH_4NO_3	Azotat de amoniu
1,6974 mg	N_2O_3	Anhidrida azotoasă
2,8183 mg	HNO_3	Acid azotic.

Probleme: 1. Se va determina conținutul în HNO_3 al acidului azotic întrebuințat în laborator.

2. Se va determina puritatea diferiților azotiți și azotați din laborator.

CONCENTRAŢIA IONILOR DE HIDROGEN. EXPONENTUL HIDROGENULUI: P_H

Apa este disociată în mică parte după reacţia reversibilă

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (134)$$

în ioni pozitivi de hidrogen (H^+) şi în ioni negativi de oxhidril (OH^-).

După legea acţiunii maselor,

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = k = \text{constant} \qquad (135)$$

în care $[H^+]$, $[OH^-]$, $[H_2O]$ sunt concentraţiile elementelor respective, iar k este o constantă care nu variază decât cu temperatura.

Pentrucă numai o foarte mică porţiune din apă este disociată, putem considera $[H_2O]$ practic constant, deci pentru a menţine relaţia (135) rezultă:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K = \text{constant}. \qquad (136)$$

K este *constanta de disociere a apei* şi a fost determinată pentru diferite temperaturi (tabela 8). Este important că pentru aprox. 22° C:

$$K = 10^{-14} \qquad (137)$$

Pentru apa neutră, chimic pură rezultă din ecuaţia de disociere (124)

$$[H^+] = [OH^-] \qquad (138)$$

şi la 22° C din (137)

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \qquad (139)$$

TABELA 8. — VARIAȚIA CONSTANTEI DE DISOCIERE A APEI CU TEMPERATURA

°C	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	30	31
$K.10^{14}$	0,62	0,68	0,73	0,78	0,85	0,91	1,00	1,10	1,20	1,30	1,90	3,20

Când în apă se adaugă un acid sau o bază care se disociază (mai mult sau mai puțin) punând în libertate ioni de hidrogen resp. de oxhidril, d. ex.:

$$H\,Cl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$
$$Na\,OH \rightleftarrows OH^- + Na^+ \qquad (140)$$

acești ioni iau și ei parte la echilibrul (135) resp. (136) și — pentrucă produsul $[H^+].[OH^-]$ trebue să rămână constant — silesc ionii contrari să se recombine în apă nedisociată.

Să presupunem că într'un volum de apă n molecule sunt disociate în n ioni de hidrogen și n ioni de oxhidril. Dacă la acest volum de apă adăugăm m molecule de acid clorhidric pe care îl considerăm complet disociat dând m ioni de hidrogen și m ioni de clor, o parte din ionii de oxhidril și de hidrogen trebue să se recombine în apă nedisociată pentru a menține același produs inițial (n^2) între ionii de hidrogen și de oxhidril.

	Numărul ionilor de $[H^+]$	Numărul ionilor de $[OH^-]$	Produsul $[H^+] . [OH^-]$
Inițial	n	n	n^2
Adaus	m	0	
Se recombină	a	a	
Rămân	$n + m - a$	$n - a$	n^2 [1]

De exemplu:

Inițial	2.000	2.000	4.000.000
Adaus	3.000	0	
Se recombină	1.000	1.000	
Rămân	4.000	1.000	4.000.000

Rezultă deci că prin adăugare de acid sau bază egalitatea între concentrația ionilor de hidrogen și de oxhidril nu mai există; lichidul

[1]) Rezultă condiția:

$$(n + m - a)\,(n - a) = n^2$$

care trebue satisfăcută de a.

nu mai este neutru ci acid sau bazic după cum și în măsura în care predomină ionii de hidrogen sau cei de oxhidril.

Deosebim:

1. *Aciditatea sau alcalinitatea potențială* care reprezintă totalitatea ionilor de hidrogen sau de oxhidril pe care un acid resp. o bază o poate pune în libertate treptat d. ex. în timpul neutralizării, când pe măsură ce ionii disociați sunt neutralizați o nouă cantitate de acid sau bază se disociază.

2. *Aciditatea sau alcalinitatea actuală* reprezentată prin concentrația momentană a ionilor de hidrogen și care definește cantitativ și numeric caracterul acid sau bazic al unui lichid.

O soluție normală de acid clorhidric are aceeași aciditate potențială cu o soluție normală de acid acetic și poate fi fiecare neutralizată cu aceeași cantitate de hidrat de potasiu. Soluția de acid clorhidric are însă o aciditate actuală mult mai mare decât cea de acid acetic din cauza cantităților diferite de acid disociat și prin urmare a ionilor de hidrogen prezenți în soluție la un anumit moment.

Pentru simplificare, s'a introdus noțiunea de P_H — *exponentul hidrogenului* (Wasserstoffexponent) definit prin:

$$P_H = \lg \frac{1}{[H^+]} = -\lg [H^+] \qquad (141)$$

exponentul hidrogenului este logaritmul valorii reciproce a concentrației ionilor de hidrogen sau, cu alte cuvinte, logaritmul zecimal al concentrației ionilor de hidrogen, cu semn negativ.

Astfel: o soluție cu $[H^+] = 1{,}23 . 10^{-5}$ are

$P_H = -(\lg 1{,}23 . 10^{-5}) = -(\lg . 1{,}23 + \lg . 10^{-5}) = -(0{,}0899 - 5) = 4{,}91$

sau în genere

pentru $[H^+] = a . 10^{-b}$ corespunde $P_H = -\lg a + b$.

Acizii și bazele tari pot fi considerați complect disociați. Soluția normală a unui acid tare conține prin definiție 1 gram echivalent de acid și prin urmare 1 gram echivalent de ioni de hidrogen la litru; concentrația ionilor de hidrogen, care se măsoară tot în gram echivalenți la litru va fi 1. P_H-ul acestei soluții va fi $-\lg 1 = 0$. Tot așa se poate calcula P_H-ul soluțiilor acide și bazice de diferite normalități; pentru soluțiile mai diluate unde intervin — ca la exemplul dela pag. 160 — și ionii proveniți din disocierea apei, această socoteală simplă nu se mai potrivește.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 9. — CORESPONDENȚA ÎNTRE NORMALITATE, CONCENTRAȚIA IONILOR DE HIDROGEN ȘI P_H

Normalitatea soluției		$[H^+]$	$[OH^-]$	$[H^+].[OH^-]$	P_H
Acidă	1 n	10^{0}	10^{-14}	10^{-14}	0
	0,1 n	10^{-1}	10^{-13}	10^{-14}	1
	0,01 n	10^{-2}	10^{-12}	10^{-14}	2
	0,001 n	10^{-3}	10^{-11}	10^{-14}	3
	0,0001 n	10^{-4}	10^{-10}	10^{-14}	4
	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .	. . .
Neutră	0	10^{-7}	10^{-7}	10^{-14}	7
	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .	. . .
Bazică	0,0001 n	10^{-10}	10^{-4}	10^{-14}	10
	0,001 n	10^{-11}	10^{-3}	10^{-14}	11
	0,01 n	10^{-12}	10^{-2}	10^{-14}	12
	0,1 n	10^{-13}	10^{-1}	10^{-14}	13
	1 n	10^{-14}	10^{0}	10^{-14}	14

Pentru a corespunde mai riguros fenomenelor fizice care se petrec în soluții, formulele anterioare au fost transformate prin înlocuirea concentrațiilor $[H^+]$, $[OH^+]$ etc. prin «activitățile» respective: $\frac{a}{H^+}$, $\frac{a}{OH^-}$, etc.

Se înțelege prin activitate produsul între concentrație și *coeficientul de activitate* corespunzător concentrației și ionului respectiv. Acest coeficient de activitate este dedus din măsurători electrometrice astfel că introducând activitatea în locul concentrației, să se aplice și pentru soluțiunile reale legile stabilite pentru soluțiunile ideale. Coeficientul de activitate introduce în calcul interdependența ionilor care se influențează reciproc prin încărcările lor electrice și tinde, prin urmare, către 1 când diluarea soluției crește.

In tehnica chimică actuală și în cercetările științifice, fizice, chimice, biologice, etc. influența reacțiunii mai mult sau mai puțin acide sau alcaline joacă un rol foarte însemnat.

Pentru măsurarea P_H-ului sunt metode colorimetrice și electrometrice. Vom descrie pe cele mai importante în ordinea preciziunii care se poate obține:

Metode colorimetrice

Metodele pentru determinarea P_H-ului pe cale colorimetrică se bazează pe proprietatea unor substanțe numite indicatori de a-și schimba coloarea între anumite valori ale concentrației ionilor de hidrogen (a se vedea tabela 27).

1. Metoda aproximativă cu indicatori curenți. Cunoscând domeniul de virare al reactivilor curenți întrebuințați în laborator (metilorange, fenolftaleină, acid rozolic, turnesol) putem avea ușor indicațiuni aproximative asupra P_H-ului.

De exemplu (a se vedea tabela 27) constatând că un lichid este alcalin față de roșul de Congo, metilorange, acid rozolic, Lakmus și acid față de fenolftaleină deducem că P_H-ul lichidului este cuprins între $7 \div 8$.

2. Indicatori universali. Indicatorii universali sunt amestecuri de doi sau mai mulți indicatori care iau nuanțe diferite pentru recunoașterea P_H-ului într'un domeniu mai larg, diferiții indicatori din amestec virând fiecare în domeniul său. Se lucrează în modul următor:

1. Intr'o capsulă mică de porțelan se toarnă aproximativ 5 cmc din lichidul care trebue cercetat.

2. Se adaugă $2 \div 3$ picături de indicator universal. Este bine să se pice atât indicator până când coloarea lichidului nu se mai schimbă.

3. Se compară coloarea lichidului cu tabela colorată care însoțește indicatorul și se citește P_H-ul corespunzător. Comparația trebue făcută imediat pentrucă nuanța lichidului se schimbă din cauza bioxidului de carbon din aer.

Preciziunea este de aproximativ 0,5.

3. Metode cu hârtii indicatoare. Sunt hârtii preparate cu diferiți indicatori care înmuiate în lichidul de cercetat iau colorațiuni diferite. Se compară aceste colorațiuni cu cele care însoțesc hârtiile indicatoare sau care sunt imprimate direct pe aceste hârtii.

Sunt hârtii indicatoare universale (de ex. Merck pentru P_H între 4,0—9,0) sau hârtii pentru intervale restrânse (de ex. Lyphan).

4. Metoda cu picătură, Tődt. Indicatori Lubs și Clark. Metoda este asemănătoare cu cea arătată la indicatorii universali:

1. In alveolele unei plăci albe de porțelan se pică două picături dintr'unul din indicatorii arătați în tabelă al căror domeniu de virare ar cuprinde P_H-ul soluției de cercetat.

2. Se adaugă atâtea picături din lichidul de cercetat, până când nuanța nu se mai schimbă. Numai dacă coloratia rezultată nu este identică cu cea limită pe care o ia indicatorul în afara zonei de virare, indicatorul este bine ales. In caz contrar se alege altul după indicația (mai acid sau mai alcalin) dată de primul.

3. Se compară *imediat* coloarea cu tabele colorate care însoțesc indicatorii.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 15. — INDICATORII LUBS ȘI CLARK

Indicatorul	Virarea între P_H	Culori limită	Indicatorul se prepară în soluție alcoolică
Albastru de Thymol	1,2—2,8	Roșu — galben ..	0,04 %
Albastru Brom-phenol ...	3,0—4,6	Galben — albastru.	0,04 %
Roșu de Methyl	4,4—6,0	Roșu — galben ..	0,02 %
Bromkresol purpur	5,2—6,8	Galben — roșu	0,04 %
Albastru de Bromthymol .	6,0—7,6	Galben — albastru.	0,04 %
Roșu de Fenol	6,8—8,4	Galben — roșu ...	0,02 %
Roșu de Kresol.....	7,2—8,8	Galben — roșu ...	0,02 %
Albastru de Thymol	8,0—9,6	Galben — albastru.	0,04 %
Kresolphtalein	8,2—9,8	Incolor — roșu	0,02 %

5. *Determinarea P_H-ului cu ajutorul soluțiilor tampon.* Prin soluție tampon se înțelege o soluție — conținând de obiceiu un acid slab sau o bază slabă (puțin disociată) și sarea alcalină corespunzătoare acidului — având un efect de atenuare asupra tendinței de schimbare a P_H-ului prin adăugare de acid, bază sau apă.

Să considerăm, pentru concretizare, o soluție tampon conținând acid acetic și acetat de sodiu. In această soluție, acidul acetic — ca orice acid slab — este puțin disociat după reacția

$$HCH_3COO \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \qquad (142)$$

disocierea fiind definită cantitativ prin

$$\frac{(CH_3COO^-) \cdot (H^+)}{(HCH_3COO)} = K. \qquad (143)$$

Introducând în soluție acetat de sodiu care se disociază punând și el în libertate o nouă cantitate de ioni CH_3COO^-, factorul respectiv din expresia (143) crește. Intrucât K rămâne constant când temperatura nu se schimbă, urmează că sau numitorul crește (ceeace nu se poate decât într'o măsură foarte restrânsă) sau ionii de hidrogen (H^+) dispar din soluție reintrând în formă nedisociată și mărind în același timp și numitorul. Dacă în această soluție introducem o cantitate de acid acesta reacționează cu acetatul de sodiu formând acid acetic și sarea de sodiu a acidului introdus: se mărește deci cantitatea de acid acetic din soluție; întrucât acesta este puțin

disociat, schimbarea P_H-ului este mult mai mică de cea care ar fi dacă s'ar adăuga acid într'o soluție neamortizantă. La aceeași concluzie se ajunge dacă adăugăm într'o soluție tampon o bază sau o cantitate de apă.

Principiul determinării este compararea colorii între soluția în care se determină P_H-ul și o soluție tampon de P_H cunoscut. In ambele se adaugă o aceeași cantitate dintr'un indicator care virează în intervalul în care se găsește P_H-ul căutat.

Alegerea indicatorului. 1. In trei eprubete de aceeași mărime se toarnă:

In eprubeta *a*: 10 cmc de acid clorhidric aprox. 0,1 n. (reactiv 5).
» » *b*: 10 cmc din soluția de cercetat
» » *c*: 10 cmc de hidrat de sodiu 0,1 n. (reactiv 47).

2. Se adaugă în fiecare eprubetă o aceeași cantitate (1÷5 picături) de indicator (pag. 236) care se presupune că virează în domeniul P_H-ului căutat.

In eprubeta *a* și *c* cu acid clorhidric și hidrat de sodiu, indicatorul va lua nuanțele limită în soluția acidă și alcalină; dacă nuanța indicatorului în eprubeta *b* cu soluția de cercetat este identică cu una din aceste nuanțe, indicatorul nu virează în domeniul care ne interesează și prin urmare indicatorul nu este potrivit; indică însă sensul în care trebue căutat indicatorul necesar. Indicatorul este potrivit când în eprubeta *b* are o nuanță intermediară între *a* și *c*. Se pot găsi astfel 2÷3 indicatori potriviți pentru determinare.

Unii indicatori, de exemplu albastrul de Thymol, pot avea două domenii de virare. In acest caz nuanța din eprubeta *b* nu este intermediară între *a* și *c* ci complet diferită: se ia atunci într'o a 4-a eprubetă asemănătoare 10 cmc apă distilată și se procedează ca mai sus: numai dacă indicatorul ia în soluția de cercetat o nuanță intermediară între două din cele trei eprubete de comparație, indicatorul este bun pentru determinare.

Determinarea: comparația cu soluții tampon:

3. Prin amestecul a două soluții prime (pag. 167) se obțin soluțiuni tampon de P_H precis cunoscut (tabelele 11 și 11 bis).

4. Știind în mod aproximativ P_H-ul soluției de cercetat (dela alegerea indicatorului) se vor face din soluții prime potrivite câteva amestecuri în zonele de virare ale indicatorilor aleși.

Amestecurile se fac în eprubete identice și în cantități egale.

5. In aceste amestecuri și într'o cantitate egală de soluție de cercetat se pune 1÷5 picături de indicator ales.

6. Se variază proporția între soluțiile prime restrângând intervalul până când se ajunge la identitate de nuanță.

7. Se determină P_H-ul din tabela 11 sau, dacă amestecul de soluții prime în proporția care interesează nu este dat direct în tabelă, se interpolează între două amestecuri vecine (pe aceeiaș coloană).

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 11. — P_H-UL AMESTECURILOR DE SOLUȚIUNI PRIME LA 18° C

Soluția I		A	A	D	F	F	G	I	I
	Soluția II	B	C	E	B	C	H	B	C
cmc	cmc								
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
10,0	0,0	6,1	6,1	—	4,96	4,96	—	9,24	9,24
9,9	0,1	4,41	7,81	—	—	—	—	—	—
9,75	0,25	3,99	8,24	—	—	—	3,6	—	—
9,5	0,5	3,68	8,58	8,04	4,89	5,02	—	—	—
9,0	1,0	3,34	8,93	7,73	4,83	5,11	—	9,09	9,36
8,8	1,2	—	—	—	—	—	3,8	—	—
8,2	1,8	—	—	—	—	—	4,0	—	—
8,0	2,0	2,92	9,36	7,38	4,65	5,31	—	8,91	9,50
7,35	2,65	—	—	—	—	—	4,2	—	—
7,0	3,0	2,61	9,71	7,17	4,45	5,57	—	8,68	9,68
6,3	3,7	—	—	—	—	—	4,4	—	—
6,0	4,0	2,28	10,14	6,98	4,16	5,98	—	8,29	9,97
5,75	4,25	—	—	—	—	—	—	8,14	—
5,50	4,50	—	—	—	3,95	6,34	—	7,94	—
5,25	4,75	—	—	—	—	6,69	—	7,62	—
5,1	4,9	—	—	—	—	—	4,6	—	—
5,0	5,0	1,93	11,03	6,81	3,69	—	—	6,55	11,08
4,75	5,25	—	—	—	3,53	—	—	—	—
4,5	5,5	—	—	—	3,36	—	—	—	—
4,0	6,0	1,64	12,40	6,64	2,97	—	4,8	—	12,38
3,33	6,67	—	—	—	2,27	—	—	—	—
3,0	7,0	1,42	12,67	6,47	1,92	—	—	—	—
2,95	7,05	—	—	—	—	—	5,0	—	—
2,1	7,9	—	—	—	—	—	5,2	—	—
2,0	8,0	1,25	12,86	6,24	1,42	—	—	—	—
1,45	8,55	—	—	—	—	—	5,4	—	—
1,0	9,0	1,15	12,97	5,91	1,17	—	—	—	—
0,95	9,05	—	—	—	—	—	5,6	—	—
0,5	9,5	—	—	5,60	—	—	—	—	—
0,25	9,75	—	—	5,30	—	—	—	—	—
0,1	9,9	—	—	4,98	—	—	—	—	—
0,0	10,0	1,08	13,1	4,53	1,04	—	—	—	—
In jurul temp. de 18° C, 1° C creștere de temp. schimbă P_H-ul cu		neîn-semnat	scade 0,025	neîn-semnat	neîn-semnat	crește 0,004	neîn-semnat	scade 0,005	scade 0,02

Pentru a prepara o soluție tampon cu un anumit P_H se procedează în modul următor:

Se caută în tabelele 11 sau 11 bis coloana în care este P_H-ul necesar. La începutul acestei coloane se găsesc însemnate prin litere o pereche de soluții prime.

Se prepară aceste soluții prime așa cum este indicat mai jos.

Se amestecă aceste soluțiuni și anume în cantitățile arătate de primele două coloane ale tabelelor.

Exemplu: pentru a prepara o soluție tampon cu $P_H = 9{,}36$ se amestecă 8 cmc soluție primă A cu 2 cmc soluție primă C.

TABELA 11 bis

Soluția I		J	K
	Soluția II	C	B
cmc	cmc		
(1)	(2)	(3)	(4)
100	0	2,87	11,27
100	10	3,80	10,34
100	50	4,75	9,39
100	90	5,70	8,44
100	95	6,03	8,11
100	100	8,87	5,27
100	101	11,00	—

Prepararea soluțiilor prime

Soluția A: Glykokoll 0,1 *n* + Na Cl 0,1 *n*.
Se dizolvă: 7,505 *g* Glykokoll după Sörensen ($NH_2 CH_2 . COOH$)
5,85 *g* Clorură de sodiu
Se aduce la 1000 cmc.

Soluția B: Acid clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5).

Soluția C: Hidrat de sodiu 0,1 *n* (reactiv 47).

Soluția D: Fosfat disodic (secundar) *n*/15.
Se dizolvă 11,876 *g* $Na_2 HPO_4 + 2 H_2O$ Sörensen
Se aduce la 1000 cmc.

Soluția E: Fosfat monopotasic (primar), *n*/15.
Se dizolvă 9,078 g KH_2PO_4 Sörensen
Se aduce la 1000 cmc.

Soluția F: Citrat 0,1 *n*.
Se dizolvă 21,008 *g* acid citric cristalizat (0,1 mol.)
200 cmc hidrat de sodiu 1 *n* (reactiv 46).
Se aduce la 1000 cmc.

Soluția G: Acid acetic 0,2 *n* (reactiv 4)

Soluția H: Acetat de sodiu 0,2 *n* (reactiv 1)

Soluția I: Borat 0,2 *n*.
Se dizolvă 12,369 *g* acid boric (0,2 mol).
100 cmc hidrat de sodiu 1 *n* (reactiv 46).
Se aduce la 1000 cmc.

Soluția J: Acid acetic 0,1 *n*.

Soluția K: Amoniac 0,1 *n*.

Scanned with OKEN Scanner

5. *Metoda cu indicatori monocolori*

Principiul metodei: Indicatorii monocolori (pag. 169) sunt indicatorii a căror nuanță variază dela incolor la o coloare într'un anumit interval de P_H; de exemplu phenolftaleina incoloră într'o soluție acidă sau neutră este roșie în soluție alcalină. Acești indicatori sunt acizi foarte slabi cari se disociază mai mult sau mai puțin în anionul colorat și ionul de hidrogen.

$$\text{Indicator nedisociat} = \text{Indicator disociat} + H^+ \qquad (144)$$

Maximul de disociere este practic atins într'o soluție 0,01 *n* în care deci indicatorul atinge și maximul de intensitate a culorii.

Aplicând legea acțiunii masselor obținem:

$$\frac{[\text{Indicator disociat}] \cdot [H^+]}{[\text{Indicator nedisociat}]} = k \qquad (145)$$

sau

$$[H^+] = k \frac{[\text{Indicator nedisociat}]}{[\text{Indicator disociat}]} = k \frac{[\text{Indicator pus}] - [\text{Indic. disociat}]}{[\text{Indicator disociat}]} \qquad (146)$$

k fiind o constantă care depinde numai de natura indicatorului și de temperatură.

Dacă într'o soluție de P_H necunoscut adăugăm o cantitate *A* de indicator care virează dela incolor la o coloare pentru un interval în care este cuprins P_H-ul căutat, indicatorul ia o anumită nuanță corespunzătoare cantității de indicator disociat; dacă într'o cantitate egală de hidrat de sodiu 0,01 *n* adăugăm din același indicator o cantitate care să dea exact aceeași nuanță ca în soluția cu P_H-ul necunoscut această cantitate de indicator este tocmai partea disociată din soluția care se cercetează. *k* fiind dat pentru un anumit indicator și o anumită temperatură se poate găsi din relația (146) P_H-ul căutat.

Determinarea: 1. Se ia într'o eprubetă 10 cmc din soluția de cercetat, se adaugă cu o micropipetă 0,5 cmc dintr'unul din indicatorii monocolori dela pag. 169 potrivit pentru intervalul în care se presupune că se găsește P_H-ul soluției.

2. Într'o eprubetă identică se ia 5 cmc dintr'o soluție de hidrat de sodiu 0,01 *n* (reactiv 49) în care se pică cu o pipetă gradată sau cu o microbiuretă o cantitate din același indicator diluat (cu apă sau cu alcool de 10 ori) până când nuanța se aseamănă cu cea din prima eprubetă.

3. Se mai adaugă tot în această eprubetă hidrat de sodiu 0,01 *n* sau indicator diluat până când se ajunge:

Scanned with OKEN Scanner

a) la cantitatea de 10,5 cm. din prima eprubetă;
b) la nuanța exactă a lichidului din prima eprubetă.

4. Verificăm identitatea de nuanțe și de înălțime a stratului de lichid din ambele eprubete. Comparația nuanței este mai exactă dacă se privește de-a-lungul axului eprubetei.

Calcul:

Notăm: A = cantitatea de indicator adăugată în prima eprubetă.
a = cantitatea de indicator (recalculată la prima concentrație, adică împărțind la 10) adăugată în eprubeta cu hidrat de sodiu 0,01 n și care din cauza identității de coloare și a faptului că în această eprubetă tot indicatorul este disociat reprezintă și partea disociată din prima eprubetă.

$$F = a/A$$
$$P_K = -\lg k$$

Cu aceste notații relația (146) devine.

$$[H^+] = k\,\frac{A-a}{a} = k\,\frac{1-F}{F} \qquad (147)$$

sau luând logaritmii:

$$\lg [H^+] = \lg k + \lg \frac{1-F}{F} \qquad (148)$$

sau după definiție

$$P_H = P_K + \lg \frac{F}{1-F} \qquad (149)$$

TABELA 12. — INDICATORI MONOCOLORI

Indicatorul	Intervalul de virare P_H	P_K la 18° C	Prepararea soluției
β – Dinitrofenol	1,7— 4,4	3,69	saturată în apă
α – Dinitrofenol	2,0— 4,7	4,06	saturată în apă
p – Nitrofenol	4,7— 7,9	7,18	0,1 % în apă
m – Nitrofenol	6,3— 9,0	8,35	0,3 % în apă
Fenolftaleină	8,5—10,5	A se vedea tabela nr. 13	0,05% în alcool 40%
acid m – Nitrobenzol izosalicilic	10,2—12,0		0,05% în alcool 40%
Fenolftaleina virează dela incolor la roșu, ceilalți dela incolor la galben			

TABELA 13. — RELAȚIA ÎNTRE F ȘI P_H

Pentru Fenolftaleină la 18° C				Pentru Acidul m- Nitro-benzol – izosalicilic la 18° C	
F	P_H	F	P_H	F	P_H
0,01	8,45	0,34	9,40	0,13	10,00
0,014	8,50	0,40	9,50	0,16	10,20
0,030	0,60	0,45	9,60	0,22	10,40
0,047	8,70	0,50	9,70	0,29	10,60
0,069	8,80	0,55	9,80	0,36	10,80
0,090	8,90	0,60	9,90	0,46	11,00
0,120	9,00	0,65	10,0	0,56	11,20
0,16	9,10	0,70	10,1	0,66	11,40
0,21	9,20	0,75	10,2	0,75	10,60
0,27	9,30	0,80	10,3	0,83	11,80
				0.88	12,00

Probleme. Se va determina prin toate metodele descrise, P_H-ul
a) apei din conducta orașului;
b) apei distilate din laborator;
c) apei distilate după ce a fost fiartă ½ oră și apoi răcită;
d) Se vor face diluări 0,01, 0,001, 0,0001 *n*, etc. pentru diferite baze, săruri, acizi și se va trasa curbele: P_H în funcție de concentrație.

Observații :

1. Toți reactivii și indicatorii întrebuințați de metodele colorimetrice au fost etalonați prin metode electrometrice.
2. Soluțiile întrebuințate pentru determinarea P_H-ului trebuesc preparate cu apă redistilată (reactivul 19) care înainte de întrebuințare a fost fiartă 15 minute și apoi răcită în afara contactului cu bioxidul de carbon din aer.
3. Dacă lichidul de cercetat este colorat sau tulbure comparația nuanțelor se face privind prin câte două cuvete după schema:

a) Lichidul de cercetat + indicator	*a)* Lichidul de cercetat fără indicator
b) Soluția de comparație fără indicator	*b)* Soluția de comparație + indicator

Dimensiunile cuvetelor și stratul de lichid din ele trebue să fie identice. In acest mod egalizăm de ambele părți coloratia sau tulburitatea lichidului de cercetat.

Scanned with OKEN Scanner

Metode Electrometrice

O bucată de metal afundată în apă, pune în libertate o cantitate de ioni limitată de echilibrul care se stabilește între numărul ionilor cari trec din metal în lichid și cei cari trec din lichid în metal. Ionii metalelor fiind pozitivi, bucata de metal va deveni cu atât mai negativă față de lichid cu cât va elibera mai mulți ioni. Dacă metalul se afundă în soluțiuni care conțin — inițial — ionii metalului — de ex. săruri disociate — atunci pentru a ajunge la același echilibru va pune în libertate mai puțini ioni pozitivi, iar potențialul metalului față de lichid va fi mai puțin negativ decât în cazul precedent. Dacă soluția este mai concentrată în ionii metalului decât concentrația corespunzătoare echilibrului, o parte din ioni se vor descărca pe metal al cărui potențial devine astfel pozitiv. In rezumat: cu cât soluția este mai concentrată în ioni pozitivi cu atât electrodul devine mai pozitiv.

Același fenomen se întâmplă dacă în locul metalului este un electrod de hidrogen.

Diferența de potențial între metal și soluție este dată de formula lui Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c \qquad (150)$$

în care:

c mol/litru = concentrația soluției sau, mai exact, activitatea ionului
R = constanta gazelor perfecte = 8310 mV. Coulomb la 20° C
T °K = temperatura absolută = $(t + 273)$°C
n = valența ionului. Pentru hidrogen $n = 1$.
F = Faraday = 96.500 Coulomb
E_0 mV = f. e. m. când soluția are concentrația $c = 1$ și considerată față de un electrod de referință.

Trecând la logaritmi zecimali și ținând seama de definiția P_H-ului ecuația (150) la 20° C devine:

$$E = E_0 - 2{,}303 \frac{8310\,(273 + 20)}{96500} P_H = E_0 - 58{,}1\ P_H$$

sau

$$P_H = \frac{E_0 - E}{58{,}1} \qquad (151)$$

Pentru alte temperaturi

$$P_H = \frac{E_0 - E}{\delta} \qquad (152)$$

în care δ are următoarele valori:

°C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	30	35	40
δ	57,1	57,3	57,5	57,7	57,9	58,1	58,3	58,5	58,7	58,9	59,1	60,1	61,1	62,1

de unde se deduce pentru acest interval de temperatură:

$$P_H = \frac{E_n - E}{58{,}1 + 0{,}2\ (t - 20)} \qquad (153)$$

Aparatura pentru determinarea potentiometrică se compune din:
A) Aparatul pentru măsurarea forței electromotrice.
B) Celula în care se desvoltă forța electromotrice.

Din cauza utilității crescânde a cunoașterii P_H-ului s'au desvoltat multe metode și s'au construit aparatele corespunzătoare în multe variante. In cele ce urmează descriem metodele și aparatele mai mult principial rămânând ca detaliile să fie căutate în prescripțiunile care însoțesc aparatele.

A) *Aparatul pentru măsurarea forței electromotrice* este, în principiu, un montaj de compensație după schema din figura 34: la capetele unei punți *A B* se aplică o tensiune electrică dată de sursa de curent *Ac* și care poate fi regulată cu rezistența variabilă *r*; pe aceeași punte se poate aplica și tensiunile date fie de un element normal *NE* fie de celula *c* care au în circuitul lor galvanometrul *G*. In momentul când galvanometrul indică *O* raportul dintre rezistențele cuprinse pe punte este egal cu raportul dintre tensiunile aplicate la capetele porțiunilor respective.

Sursa de curent Ac este de obiceiu un acumulator de 2 volți. Unele aparate lucrează cu elemente uscate.

Rezistența r este formată la cele mai multe aparate din două rezistențe în serie sau în derivație care permite reglarea aproximativă și fină.

Puntea A B este un fir de platină montat pe o riglă sau un disc gradat. Aparatele mai exacte au în locul punții reostate decadice sau cutii cu rezistențe precis etalonate.

Aparatul G poate fi un electrometru capilar, un galvanometru indicator, un galvanometru cu oglindă sau un montaj amplificator cu lămpi triode.

Elementul normal (element Weston) este format din lanțul electrolitic:

+ *Hg*	Pastă de Hg_2SO_4	Soluție saturată de $CdSO_4$ cu exces de $CdSO_4$, $8/3\ H_2O$ solid	Amalgam de Cd (12,5% Cd)	−

și are forța electromotrice:

°C	15	20	25
m volți	1018,8	1018,6	1018,4

Atragem atenția că elementul normal nu trebue lăsat să debiteze curent decât timpul strict necesar pentru măsurare. Intrerupătorul *I* servește în acest scop.

Fabricarea elementului normal este foarte delicată; recomandăm să fie cumpărat însoțit de certificatul de verificare.

Efectuarea măsurării. 1. Se face legătura sursei de curent la montajul din fig. 34.

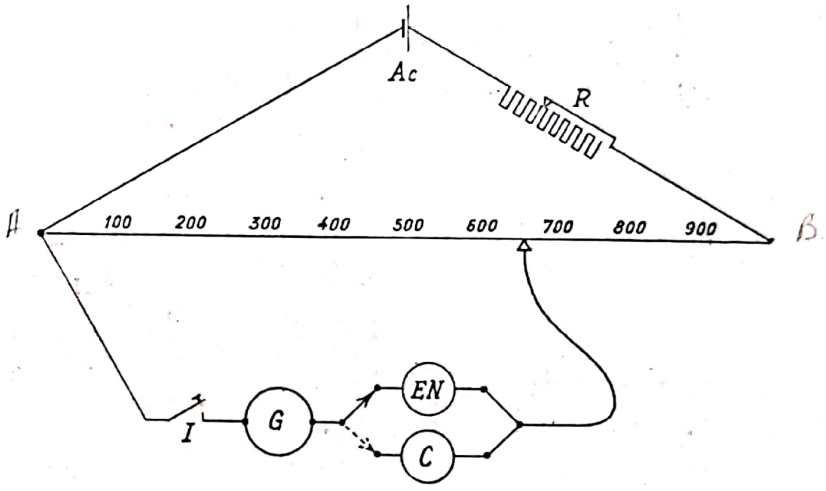


Fig. 34.

2. Dacă sursa de curent este un acumulator se lasă timp de o jumătate de oră să debiteze curent pentru ca tensiunea să devină constantă.

3. Se face legătura elementului normal *EN*.

4. Se închide pentru un moment întrerupătorul *I* observând tendința de abatere a galvanometrului.

5. Se deplasează cursorul *c* și se repetă operația 4 până când galvanometrul rămâne la 0.

6. Din raportul rezistențelor cuprinse pe punte egalat cu raportul tensiunilor se determină tensiunea acumulatorului.

7. Se leagă celula *C* în locul elementului normal.

8. Se repetă operațiile 4 ÷ 6 determinând forța electromotrice a celulei.

Mai comod se lucrează în modul următor:

1 ÷ 3 ca mai sus.

4. Se așează cursorul *c* așa ca să cuprindă pe punte o rezistență care să fie într'un raport simplu față de tensiunea elementului normal de ex. 1019 sau 10186 ohm.

5. Se închide pentru un moment întrerupătorul *I* observând tendința de abatere a galvanometrului.

6. Se variază rezistența *r* și se repetă operația 5 până când galvanometrul rămâne la 0. In acest mod fiecare porțiune de 1 ohm pe punte corespunde la 1 mV resp. 0,1 mV.

7. Se leagă celula *c* în locul elementului normal.

8. Se repetă operația 5 și se deplasează cursorul până când galvanometrul indică o. Forța electromotrice a celulei se găsește înmulțind rezistența cuprinsă pe punte cu 1 resp. 0,1.

După fiecare măsurătoare se verifică dacă f. e. m. a sursei de curent nu a variat, repetând operațiile $1 \div 5$.

B) *Celula*. Intru cât până acum nu se poate măsura decât diferențele între două forțe electromotrice iar nu valoarea lor absolută, se măsoară și pentru determinarea concentrației ionilor de hidrogen f. e. m. a elementului cuprinzând soluția de P_H necunoscut, față de altă f. e. m. cunoscută. Aceste două forțe electromotrice formează celula care se compune din:

a) Electrodul de măsurare,
b) Electrodul de comparație.
c) Sifonul electrolitic.

a) Electrodul de măsurare are funcțiunea de a da naștere la forța electromotrice definită între ioni de hidrogen din soluție și hidrogenul molecular care este în contact cu un fir sau o placă de platină. Se întrebuințează următoarele variante:

α) *Electrodul de hidrogen* este format dintr'un fir sau o placă de platină platinată afundată în soluția de P_H necunoscut și în care barbotează un curent de hidrogen curat.

Platinarea electrodului se face în modul următor:

1. Electrodul de platină este curățat cu acid azotic cald.
2. Se spală bine cu apă.
3. Se leagă electrodul la polul negativ al unui acumulator de 4 volți iar celălalt pol al acumulatorului la un alt fir de platină.
4. Se afundă acești doi electrozi în soluția de platinare (reactiv 73).
5. Se galvanizează timp de 5 minute.
6. Se spală abundent cu apă.
7. Se afundă din nou cei doi electrozi în acid sulfuric 3 % (p. anal.).
8. Se electrolizează 5 minute.
9. Se spală bine cu apă.

Hidrogenul se obține dintr'un aparat Kipp, dintr'un electrolizor sau — mai comod — dintr'o butelie de oțel cu hidrogen comprimat. In orice caz hidrogenul trebue curățat trecându-l printr'o serie de vase spălătoare care conțin: hidrat de potasiu 10%, clorură mercurică 2% + clorură de sodiu 5% (se ține la întunerec), permanganat de potasiu 5%, un tub încălzit în care se afla o spirală de sită de cupru.

β) *Electrodul de chinhidronă* evită folosirea incomodă a hidrogenului.

In cazul electrodului de hidrogen, ionii din soluție sunt în contact cu hidrogenul la presiunea atmosferică.

Chinhidrona este un amestec în proporție echivalentă de chinonă și hidrochinonă care sunt în echilibru după relația:

$$\underset{\text{chinonă}}{C_6H_4O_2} + H_2 \rightleftarrows \underset{\text{hidrochinonă}}{C_6H_4O_2H_2} \qquad (154)$$

Presiunea parțială a hidrogenului este definită prin

$$\frac{[C_6 H_4 O_2 H_2]}{[C_6 H_4 O_2].[H_2]} = \text{constant} \qquad (155)$$

și este egală cu $10^{-24,4}$ la 18°C.

Folosirea chinhidronei este mult mai ușoară decât a hidrogenului: în soluția cu P_H necunoscut se adaugă un vârf de briceag de chinhidronă, se afundă electrodul format dintr'o mică placă de platină lucie și electrodul este gata de măsurare.

b) *Electrodul de comparație* poate fi:

α) electrodul de hidrogen
β) electrodul de chinhidronă

} într'o soluție de P_H cunoscut de ex. Acetat standard (reactiv 2) sau soluție Veibel (reactiv 77).

γ) electrodul de calomel format dintr'un tub de sticlă care conține:
un strat de mercur la fund;
un strat de pastă formată dintr'un amestec de calomel și mercur;
soluție de clorură de potasiu.

Contactul electric se stabilește de o parte printr'un fir de platină care ajunge până la mercurul din fundul electrodului și pe de altă parte printr'un tub lateral sau un sifon electrolitic cu electrodul de măsurare.

Se găsesc în comerț (de ex. Schott-Jena) electrozi de calomel gata pregătiți la care trebue să se adauge numai soluția de clorură de potasiu.

Forța electromotrică în electrodul de calomel ia naștere între mercur și ionii de mercur din calomelul dizolvat în lichidul electrodului. Din cauză că lichidul electrodului cuprinde clorură de potasiu se micșorează și mai mult solubilitatea calomelului. Rezultă că numărul ionilor de mercur și deci potențialul electrodului de calomel este funcție de concentrația în clorură de potasiu. Se folosesc diferiți electrozi de calomel după cum soluția de clorură de potasiu este: saturată, 3,5 n, 1 n, sau 0,1 normală.

c) *Legătura* între cei doi electrozi se face mai ades printr'un *sifon electrolitic* format dintr'un tub subțire de sticlă îndoit în U și care se umple cu clorură de potasiu saturată; capetele tubului se astupă cu dopuri de hârtie de filtru. Mai bine este să se întrebuințeze pentru umplerea tubului o soluție gelatinoasă de agar-agar saturată cu clorură de potasiu. Schott-Jena fabrică sifoane electrolitice cu capetele astupate prin filtre de sticlă și care se umplu cu soluție saturată de clorură de potasiu.

Legătura între electrozi se mai face printr'o cuvetă cu soluție de clorură de potasiu în care se afundă tuburile de legătură ale celor doi electrozi sau printr'un dop șlefuit după ce s'a umezit partea șlefuită cu soluție de clorură de potasiu (electrodul Mislowitzer).

Scanned with OKEN Scanner

Calcul:

Am arătat la pag. 171 că:

$$P_H = \frac{E_o - E_x}{\delta} \qquad (156)$$

în care:

E_o mV = f. e. m. a electrodului de hidrogen afundat în soluția de concentrație = 1 ($P_H = 0$) și măsurat față de un electrod de referință pe care — pentru simplificarea raționamentului ce urmează îl considerăm că are un potențial destul de negativ pentru ca ceilalți electrozi de care ne vom ocupa să fie pozitivi.

E_x mV = f. e. m. a electrodului afundat în soluția cu P_H necunoscut față de același electrod de referință ca pentru soluția de $P_H = 0$.

δ = un coeficient care variază cu temperatura (pag. 172) (58,1 pentru 20° C).

De obiceiu însă măsurătorile se fac față de unul din electrozii de comparație descriși anterior și arătați schematic cu diferențele de potențial respective în schema din fig. 36.

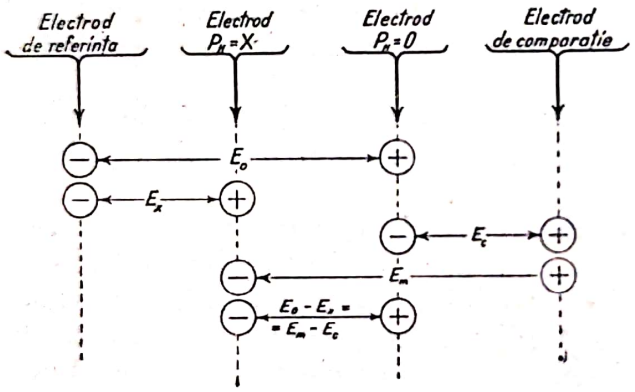


Fig. 35.

Să presupunem după schema din fig. 35 că:

a) electrodul de comparație este mai pozitiv decât electrodul de $P_H = 0$ (electrodul normal de hidrogen) și

b) electrodul de măsurare (de $P_H = x$) este mai negativ decât electrodul de comparație:

de unde rezultă:

$$E_o - E_x = E_m - E_c \qquad (157)$$

Se poate ușor arăta că această relație se menține, când una sau ambele din presupunerile de mai sus sunt inversate, dacă introducem însă semnele schimbate corespunzătoare pentru E_c resp. E_m.

Cu alte cuvinte:

semnul și valoarea lui E_c sunt date în schema din fig. 36
semnul lui E_m este plus sau minus după cum electrodul de comparație este pozitiv sau negativ față de cel de măsurare.

Aceeași relație se menține și pentru cazurile când electrodul de măsurare este un electrod de chinhidronă cu singura deosebire de

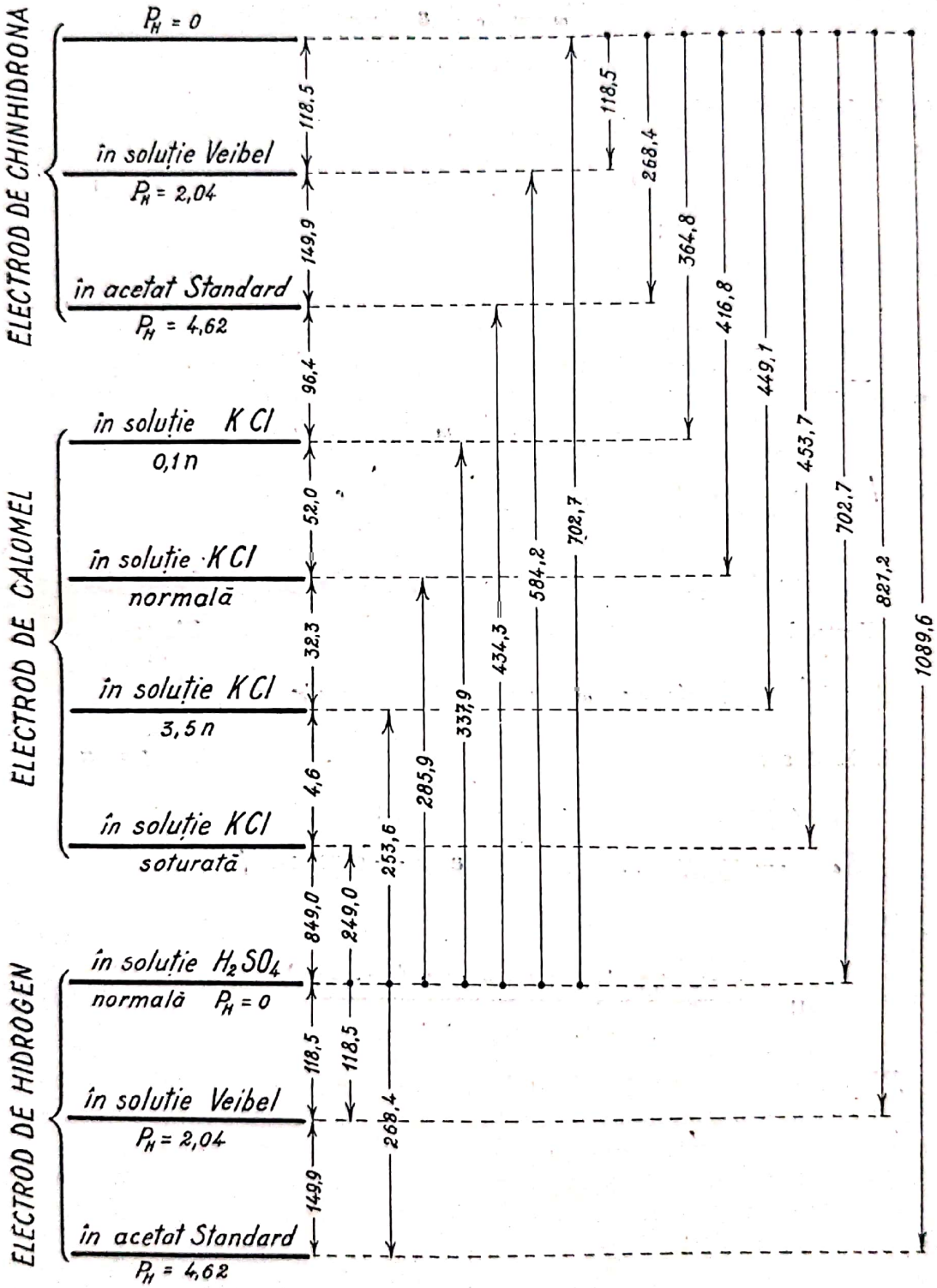


Fig. 36.

a se lua și în acest caz pe E_c față de electrodul de chinhidronă de $P_H = 0$ așa cum rezultă tot din schema fig. 36.

Aceste rezultate completate și cu corecția de temperatură au fost întrunite în formula

$$P_H = \frac{E_m - E_c + \varepsilon\ (t - 20)}{58{,}1 + 0{,}2\ (t - 20)} \qquad (158)$$

și tabela 14, în care:

E_c mV = f. e. m. a electrodului de comparație utilizat, față de electrodul de hidrogen, resp. de chinhidronă, cu $P_H = 0$, după cum electrodul de măsurare este și el de hidrogen sau de chinhidronă. Cu alte cuvinte dacă electrodul de măsurare este de hidrogen se ia f. e. m. a electrodului de comparație față de electrodul de hidrogen cu $P_H = 0$; iar dacă electrodul de măsurare este de chinhidronă se ia f. e. m. față de electrodul de chinhidronă cu $P_H = 0$.

E_m mV = f. e. m. măsurată între electrodul de comparație și cel de măsurare. *Semnul lui E_m este dat de semnul electrodului de comparație în momentul măsurării.*

ε mV/°C = corecția de temperatură pentru E_c

t °C = temperatura în timpul măsurării.

Exemplu: Să presupunem că măsurând la 22° C f.e.m. între:

Electrod de comparație: calomel în sol. KCl sat $\quad + \longleftarrow E_m = -205{,}3$ mV $\longrightarrow -$ Electrod de măsurare: chinhidronă în sol. $P_H = x$

In tabela 14 găsim pentru această situație:

$$E_c = -453{,}7 \text{ mV} \qquad \varepsilon = -0{,}11 \text{ mV/° C}$$

Rezultat:

$$P_H = \frac{-205{,}3 + 453{,}7 - 0{,}11\ (22 - 20)}{58{,}1 + 0{,}2\ (22 - 20)} = 4{,}24. \qquad (159)$$

Electrodul de sticlă. In timpul din urmă măsurătorile electrometrice folosesc tot mai mult electrodul de sticlă, format dintr'o membrană de sticlă foarte subțire — câțiva microni — cu rezistența electrică relativ mică. Din cauza naturii coloidale a sticlei, moleculele de apă pătrund în membrană și produc prin disociere o îngrămădire de ioni de hidrogen; aceștia formează cu ionii de hidrogen din soluție un lanț de concentrație din care rezultă o forță electromotrice ce este captată prin doi electrozi de ex. de calomel. Dacă de ambele părți ale membranei concentrația ionilor de hidrogen este egală, forța electromotrice este zero sau foarte mică din cauza fenomenelor

TABELA 14. — CALCULUL PH-ului

$$PH = \frac{Em - Ec + \varepsilon\,(t-20)}{58{,}1 + 0{,}2\,(t-20)}$$

Semnul lui Em coincide cu semnul electrod. de comparație

Electrozi de comparație			Electrozi de măsurare: Hidrogen Ec	Hidrogen ε	Chinhidronă Ec	Chinhidronă ε
Hidrogen în soluție	Acetat standard		—268,4	0,92		
	Veibel		—118,5	0,41		
Calomel în soluție	KCl 0,1 n		337,9	0,06	—364,8	—0,69
	KCl n		285,9	0,24	—416,8	—0,51
	KCl 3,5 n		253,0	0,38	—449,1	—0,37
	KCl saturata		249,6	0,63	—453,7	—0,11
Chinhidronă în soluție	Acetat standard				—268,4	0,92
	Veibel				—118,5	0,41

de asimetrie; dacă concentrațiile sunt diferite, forța electromotrice este funcție de diferența acestor concentrații în ioni de hidrogen.

Avantajul electrodului de sticlă este indiferența față de natura oxidantă sau reducătoare a electroliților. Rezistența mare — câteva milioane de ohmi — și faptul că electrodul de sticlă se polarizează la cea mai slabă debitare de curent, impune folosirea aparatelor foarte sensibile cum sunt voltmetrele amplificatoare cu triode.

Calcul :

Aplicând și aici relația lui Nernst, rezultă că f. e. m. dată de lanțul electrolitic:

Electrod de calomel	Soluție $P_H = x$	Membrana de sticlă	Soluție $P_H = a$	Electrod de calomel

este

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_a}{c_x} \qquad (160)$$

sau la 20° C

$$E = 58{,}1 \lg \frac{c_a}{c_x} = 58{,}1 \ (P_{H_a} - P_{H_x}) \text{ mV} \qquad (161)$$

Cu alte cuvinte la o diferență de o unitate a P_H-ului rezultă o forță electromotrice de 58,1 mV (la 20° C).

La alte temperaturi valorile rezultă din tabela dela pag. 172.

De obiceiu — pentru a ține seamă și de potențialul de asimetrie — se etalonează mai întâi electrodul cu soluții (tampon) de P_H cunoscut și se construește curba E/P_H pe care se caută apoi P_H-ul necunoscut care corespunde unei f. e. m. măsurate, sau se interpolează cu ajutorul a două soluții tampon cu P_H-ul apropiat de cel căutat.

Calculul P_H-ului din constanta de disociere

Schema generală de disociere a acizilor monobazici este:

$$RH \rightleftarrows R^- + H^+ \qquad (162)$$

de ex. pentru acidul acetic:

$$CH_3\ COOH \rightleftarrows CH_3\ COO^- + H^+ \qquad (163)$$

echilibrul fiind dat de legea acțiunii masselor

$$\frac{[H^+] \cdot [R^-]}{[RH]} = K \qquad (164)$$

K fiind constanta de echilibru (în acest caz constanta de disociere a acidului), iar $[H^+]$, $[R^-]$ și $[RH]$ concentrațiile elementelor indicate prin formulă, în momentul echilibrului. Notând cu c concentrația

inițială a acidului și ținând seamă că $[H^+] = [R^-]$, (159) devine:

$$K = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} \qquad (165)$$

sau

$$[H^+]^2 + K\,[H^+] - c\,K = 0 \qquad (166)$$

De unde se obține:

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4cK}}{2} \qquad (167)$$

și

$$P_H = -\lg \frac{K}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1\right) \qquad (168)$$

Dacă în (168) $c \gg [H^+]$ putem neglija la numitor pe $[H^+]$ față de c și obținem:

$$[H^+] = \sqrt{c\,K} \quad \text{și} \quad P_H = -\frac{1}{2} lg\ c - \frac{1}{2} lg\ K \qquad (169)$$

TABELA 15. — CONSTANTELE DE DISOCIAȚIE ALE CÂTORVA ACIZI ȘI BAZE LA 25° C

Corpul	Formula	prima treaptă	a doua treaptă	a treia treaptă
Acid acetic	$C_2H_4O_2$	$1{,}86\cdot10^{-5}$	—	—
Acid boric	$B(OH_3)$	$5{,}80\cdot10^{-10}$	—	—
Acid carbonic	H_2CO_3	$3{,}12\cdot10^{-7}$	$9{,}3\cdot10^{-11}$	—
Acid cianhidric	HCN	$7{,}2\cdot10^{-10}$	—	—
Acid citric	$C_6H_9O_7$	$8{,}1\cdot10^{-2}$	$3{,}2\cdot10^{-5}$	$15{,}1\cdot10^{-7}$
Acid fosforic	H_3PO_4	$5\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-5}$	—
Acid hipocloros	HOCl	$1{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Acid oxalic	$C_2H_2O_4$	$3{,}8\cdot10^{-2}$	$6{,}8\cdot10^{-5}$	—
Acid sulfuros	H_2SO_3	$9{,}1\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$	—
Acid tartric	$C_4H_6O_6$	$9{,}8\cdot10^{-4}$	$3{,}2\cdot10^{-5}$	—

Exemplu: Acid acetic 0,1 n la 25°C

$$c = 0{,}1 \qquad K = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$$

Aplicând formula exactă (168) găsim:

$$P_H = -\lg \frac{1{,}86 \cdot 10^{-5}}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0{,}1}{1{,}86 \cdot 10^{-5}}} - 1\right) = 2{,}88$$

Aplicând formula aproximativă (169) găsim:

$$P_H = -\frac{1}{2}\lg 0{,}1 - \frac{1}{2}\lg 1{,}86 \cdot 10^{-5} = 2{,}86$$

LITERATURA

FUHRMANN F.: *Elektrometrische p_H–Messung mit kleinen Lösungsmengen*, Springer-Wien, (1941).
KORDATZKI W.: *Taschenbuch der praktischen p_H– Messung*. Müller & Steinicke-München, 3 Afl. (1938).
MISLOWITZER E.: *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten*, Springer-Berlin (1928).
MICHAELIS L.: *Die Wasserstoffionenkonzentration*, Springer-Berlin (1922).
MICHAELIS L.: *Praktikum der physikalischen Chemie*, Springer-Berlin (1926).
OSTWALD-LUTHER: *Hand und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen*. Akad. Verlagsanstalt-Leipzig (1925).
KOPASZEWSKI: *Les Ions d'hydrogène*. Paris (1926).
YLLPÖ: *Tabellen zur p_H–Messung*. Springer-Berlin.

Scanned with OKEN Scanner

VERIFICAREA VASELOR GRADATE: BALOANE COTITE, BIURETE, PIPETE, ETC.

Definiţiuni:

Litrul este volumul unui kilogram de apă distilată la densitatea maximă (4 °C), cântărirea fiind făcută în vid.

Capacitatea recipienţilor variază cu temperatura.

Litrul normal reprezintă volumul unui litru (definit ca mai sus) când vasul are temperatura de 15 °C. Se însemnează 1 L 15°/4°.

Litrul lui Mohr reprezintă volumul ocupat de 1 kg apă la 15° sau la 17,5 °C. Se însemnează 1 L 15°/15° resp. 1 L 17°,5/17°,5.

Relaţia între litrul normal şi litrul lui Mohr:

$$1\ L\ 15°/15° = 1{,}0019\ L\ 15°/4°$$
$$1\ L\ 17°{,}5/17°{,}5 = 1{,}0023\ L\ 15°/4°$$

Rezultă că Litrul lui Mohr este cu aprox. 2 cmc mai mare decât litrul normal.

Problema practică pentru verificarea vaselor gradate este deci (pentru litrul normal): cântărirea unei cantităţi de apă care are 4 °C într'un vas la 15 °C, cântărirea fiind făcută în vid. Această imposibilitate experimentală se evită prin calcul: cântărirea se face în aer, vasul şi apa fiind la temperatura camerii.

Notăm:

p_0 g = greutatea în vid a corpului cântărit.
p g = greutatea însemnată pe greutăţile cu care se face cântărirea = greutatea în vid a greutăţilor
d g/cmc = greutatea specifică a aerului la temperatura şi presiunea atmosferică din timpul cântăririi. In condiţiuni obişnuite se poate lua $d = 0{,}0012$.
S g/cmc = greutatea specifică a corpului cântărit.
s g/cmc = greutatea specifică a metalului din care sunt făcute greutăţile. Pentru greutăţile de alamă de obicei folosite în laborator $s = 8{,}4$.
t °C = temperatura la care se face cântărirea
B_0 mm Hg = presiunea atmosferică corectată aşa cum este indicat la pag. 138.

Scanned with OKEN Scanner

V_t cmc = volumul vasului în care se găsește corpul cântărit, la t °C
V_{15} cmc = idem la 15 °C
c 1/°C coeficientul de dilatare al materialului din care este făcut vasul în care se găsește corpul cântărit; pentru sticla obișnuită $c = 0{,}000027$.

Cântărind în aer un corp de greutate specifică S cu ajutorul unor greutăți făcute dintr'un material cu greutatea specifică s, avem pentru echilibru, egalitatea între greutățile lor în vid micșorate cu greutatea volumului de aer deslocuit de fiecare

$$p - p\frac{d}{s} = p_0 - p_0\frac{d}{S} \qquad (170)$$

greutatea în vid a greutăților	greutatea aerului deslocuit de greutăți	greutatea în vid a corpului cântărit	greutatea aerului deslocuit de corpul cântărit
Greutatea în aer a greutăților		Greutatea în aer a corpului cântărit	

sau

$$p_0 = p\,\frac{1 - \frac{d}{s}}{1 - \frac{d}{S}} \qquad (171)$$

Din cauza valorii mici a lui $p\frac{d}{S}$ față de p, nu facem o greșeală care să influențeze practic rezultatul dacă înlocuim pe $p_0\frac{d}{S}$ cu $p\frac{d}{S}$

Cu această înlocuire (170) devine:

$$p_0 = p\left(1 - \frac{d}{s} + \frac{d}{S}\right) \qquad (172)$$

cu care se calculează mult mai ușor decât cu (171) [1].

[1]) Cu valorile curente pentru s (greutăți de alamă), d (20 °C, 760 mm Hg, 50% umiditate) și $S = 1$ (apă) obținem:
calculând după (170)

$$p_0 = p\,\frac{1 - \frac{0{,}0012}{8{,}4}}{1 - \frac{0{,}0012}{1}} = 1{,}001058\ p$$

calculând după (171)

$$p_0 = p\left(1 - \frac{0{,}0012}{8{,}4} + \frac{0{,}0012}{1}\right) = 1{,}001057\ p$$

sau pentru ambele 1,00106, valoare care se întrebuințează în calcule.

Variația de volum a recipientului în funcție de temperatură este:

$$V_t = V_{15}\,[1 + c\,(t - 15)] \qquad (173)$$

Intre greutatea, greutatea specifică și volumul apei există relația:

$$p_0 = S\,V_t \qquad (174)$$

care împreună cu (172) dă:

$$p = \frac{S\,[1 + c\,(t - 15)]}{1 + d\left(\frac{1}{S} - \frac{1}{s}\right)} \qquad (175)$$

care reprezintă greutatea unui litru normal în condițiunile experimentării.

In tabela 16 dăm valorile pentru $(1 - p)$ la diferite temperaturi deduse din relația 172 în care s'a introdus simplificările care nu influențează sensibil exactitatea. Aceste valori reprezintă miligramele care trebuesc adăugate unui litru normal de apă la $t°$ C ca să fie echilibrat de 1 kg greutăți (de alamă) puse pe celălalt taler al balanței.

TABELA 16. — VALORILE $(1-p)$ LA DIFERITE TEMPERATURI

t	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864
21	2883	2902	2940	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058
22	3078	3098	3138	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262
23	3283	3304	3346	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476
24	3498	3520	3564	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701
25	3724	3747	3793	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934

Verificarea baloanelor cotite

1. Se cântărește balonul gol (după ce a fost bine spălat și uscat).
2. Se umple balonul exact până la semn cu apă distilată care a stat cel puțin o oră în camera unde se face cântărirea pentru a lua temperatura t a camerii.
3. Se cântărește din nou balonul plin cu apă.
4. Se repetă determinarea de $3 \div 4$ ori și se ia media.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu: Să presupunem că verificând un balon cotit de 250 cmc găsim că conţine la 19,5° C:

$$250.000 - a = 250.000 - 820 \text{ mg apă}$$

Dacă balonul ar avea capacitatea riguros exactă, greutatea apei conţinute la 19,5° C ar fi după tabela 16 de:

$$250.000 - (1 - p)\frac{250.000}{1.000.000} = 250.000 - 2.610\frac{250.000}{1.000.000}$$

$$= 250.000 - 653 \text{ mg}$$

Diferenţa:

$$653 - 820 = -167 \text{ mg apă}$$

care corespunde la $-0{,}167$ cmc sau la

$$-\frac{0{,}167}{250}100 = -0{,}067\%$$

reprezintă eroarea de gradare a balonului.

Se va verifica acest rezultat calculând direct cu formula (175)

Rezultatul:

Eroarea absolută de gradare a balonului . . . 0,167 cmc
Eroarea relativă 0,067%

Toleranţe admise pentru baloanele cotite

Conţinutul cmc	2000	1000	500	400	300	250	200	100	50
Toleranţa cmc	0,5	0,25	0,14	0,11	0,11	0,08	0,08	0,08	0,05

Aceste toleranţe sunt pentru baloanele care se etalonează prin umplere; pentru cele care se etalonează la deşertare toleranţele de mai sus se dublează.

Verificarea pipetelor

Modul de golire al pipetelor este de mare importanţă pentru lucrările analitice.

In genere golirea pipetei trebue să se facă în modul în care s'a făcut etalonarea respectiv verificarea ei.

Se recomandă a goli pipetele prin ştergerea vârfului pipetei pe peretele vasului în care se goleşte sau, mai bine, lăsând lichidul să se prelingă din pipetă pe peretele vasului ţinând tot timpul vârful pipetei în contact cu vasul în care se scurge lichidul: niciodată nu se va îndepărta prin suflare sau în alt mod restul de lichid rămas în vârful pipetei.

Scanned with OKEN Scanner

Operația și calculul verificării sunt identice ca pentru baloanele cotite.

Toleranțele admise pentru pipete

Conținutul	cmc	100	50	25	20	10	2	1
Toleranța	cmc	0,07	0,05	0,025	0,025	0,02	0,006	0,006
	%	0,07	0,1	0,1	0,125	0,2	0,3	0,6

Verificarea biuretelor

Verificarea biuretelor este identică cu cea a pipetelor și se face pe porțiuni de câte 5 cmc. Se pornește totdeauna dela diviziunea o (întru cât se recomandă ca la toate titrările să se pornească cu biureta plină până la diviziunea o):

1. Se umple biureta după ce a fost bine spălată, cu apă distilată care a fost ținută cel puțin o oră în camera în care se face cântărirea. Se notează temperatura apei.

2. Se lasă să se scurgă în modul arătat pentru pipete într'o fiolă de cântărire uscată, apa dintre diviziunile 0÷5 cmc, 0÷10 cmc, 0÷15 cmc, etc. cântărind de fiecare dată fiola acoperită cu capacul său.

3. Se repetă operația de 3÷4 ori și se ia media.

Se calculează erorile în diferite intervale 0÷5 cmc; 0÷10 cmc, etc.

Se trasează curba: eroarea în funcție de diviziunile biuretei.

Toleranța admisă pentru biuretele de 50 cmc este de 0,04 cmc.

TERMOMETRIE

Clasificarea termometrelor și pirometrelor întrebuințate curent în laborator și în tehnică este arătată în tabela 17.

Descrierea și întrebuințarea câtorva termometre și pirometre

1. *Termometrul Beckmann* servește pentru determinarea precisă a *diferențelor de temperatură.* Tija termometrului nu are decât $5 \div 6°$ C împărțite în sutimi de grad; miimea de grad se poate aprecia privind gradația cu o lupă.

Caracteristica termometrului Beckmann este cantitatea variabilă de mercur care poate fi adusă în rezervorul termometrului: tubul capilar se termină la partea superioară cu un tub îndoit în ω care servește ca un rezervor ajutător din care se poate lua sau în care se poate aduce cantitatea voită de mercur. Prin această construcție care permite schimbarea cantității de mercur care se dilată (din rezervorul principal) termometrul poate servi pentru determinarea precisă a diferențelor de temperatură oriunde între $-40°$ și $+360°$ C.

Modul de lucru. a) Se încălzește într'un vas cu apă sau ulei rezervorul termometrului până când mercurul din capilar ajunge în rezervorul de sus.

b) Răsturnând repede termometrul, se unește cele două porțiuni de mercur din rezervorul de sus;

c) Se răcește termometrul până aproape de temperatura la care se va lucra ulterior — se poate citi pe gradația rezervorului de sus;

d) Printr'o scuturare bruscă se desparte mercurul din rezervor de cel din capilar;

e) Dacă trebue să se determine și temperatura absolută, termometrul Beckmann se etalonează prin comparație cu un termometru precis.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 17 — TERMOMETRE ŞI PIROMETRE

CLASIFICARE	Domeniul de folosire			
		normal		
		excepţional		
	dela °C		la °C	
1. *Termometre cu lichid*				
Pentan		—200	20	
Alcool		—110	50	
Toluol		— 70	100	
Mercur fără gaz		— 30	280	
Mercur cu gaz sub presiune, în sticlă		— 30	650	
Mercur cu gaz sub presiune, în cuarţ		— 30	750	
Mercur cu arc indicator		— 30	600	
2. *Termometre electrice cu rezistenţă*				
Platină		—200	500	650
Nichel		— 70	150	200
Fer		0	100	
Aliaj Aur-Argint		— 30	120	
3. *Pirometre electrice cu termoelement*				
Cupru — Constantan		—200	500	
Argint — Constantan		—200	600	
Fer — Constantan		—200	800	1000
Nichel-crom — Constantan		—200	800	
Nichel — Nichel-fer	200	400	1200	
Nichel — Nichel-crom		0	1000	1200
Platin — Platin-rheniu	—200	600	1400	
Platin — Platin-rhodiu	—200	600	1600	
Iridiu — Iridiu-rhuteniu		0	2100	
4. *Pirometre optice* (radiaţie parţială)				
cu fir de cărbune incandescent		600	2600	
cu geam progresiv înnegrit		550	1200	
cu geam progresiv colorat		700	2000	
cu celula fotoelectrică		600	2600	
5. *Pirometre electrice-optice* (radiaţie totală)				
cu rezistenţă electrică		500	2000	
cu termoelement		700	2000	
6. *Pirometre ceramice*				
conurile Seger (tabela 18)		600	2000	
7. *Pirometre mecanice*				
dilatarea diferenţială a metalelor (bimetale)		— 55	1200	

Scanned with OKEN Scanner

2. *Termometrul electric cu rezistență* (fig. 37). Măsurarea temperaturilor cu acest termometru se bazează pe variația rezistenței metalelor cu temperatura. El este format dintr'o spirală metalică (platină, nichel, fier sau aliaj aur-argint) de 50 sau 100 ohmi care se introduce în locul unde se caută temperatura.

Variația rezistenței se determină prin diferite montaje electrice simple sau cu compensarea automată a schimbării rezistenței din partea exterioară a circuitului electric în cazul când această parte ar fi la o altă temperatură decât cea de etalonare.

Montajul curent este puntea Wheastone în care spirala termometrului formează una din rezistențe.

Când spirala este încălzită, acul galvanometrului gradat în °C indică direct temperatura. Pentru compensarea tensiunii variabile a acumulatorului se înlocuește, printr'un comutator, rezistența termometrului printr'o rezistență cunoscută pentru care acul galvanometrului trebue să indice o anumită gradație a galvanometrului.

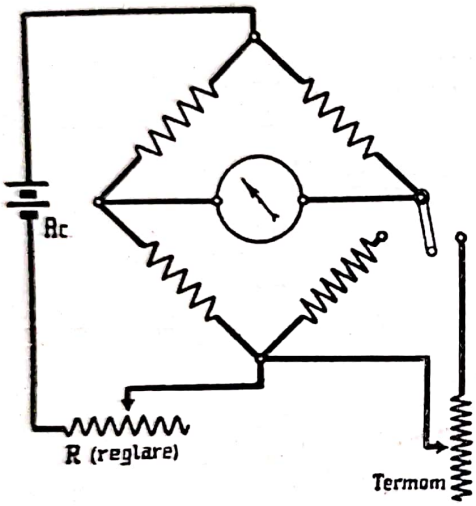


Fig. 37.

Modul de lucru. a) Se leagă termometrul în montajul punții Wheastone; rezistența firelor să nu fie prea mare — de obiceiu se indică în prospectul aparatului.

b) Se leagă acumulatorul la bornele respective.

c) Se introduce în circuit rezistența fixă de etalonare.

d) Se potrivește rezistența reglabilă (R) astfel ca la tensiunea actuală a acumulatorului, acul galvanometrului să fie la indicația de reglaj (de obiceiu însemnată pe galvanometru cu roșu sau P).

e) Se introduce rezistența termometrului în locul rezistenței de etalonare.

f) Se repetă din timp în timp operațiile $c \div e$ pentru a compensa schimbarea de tensiune a acumulatorului.

3. *Pirometrele electrice cu termoelement.* Intr'un circuit electric format din două metale diferite se naște o forță electromotrice care variază cu diferența de temperatură între cele două puncte unde metalele sunt sudate sau legate. Dacă în circuit se introduce un galvanometru sau un milivoltmetru abaterea acului este funcție de această diferență de temperatură. Forța electromotrice mai depinde, pe lângă temperatură, și de natura metalelor din care este făcut termoelementul.

Scanned with OKEN Scanner

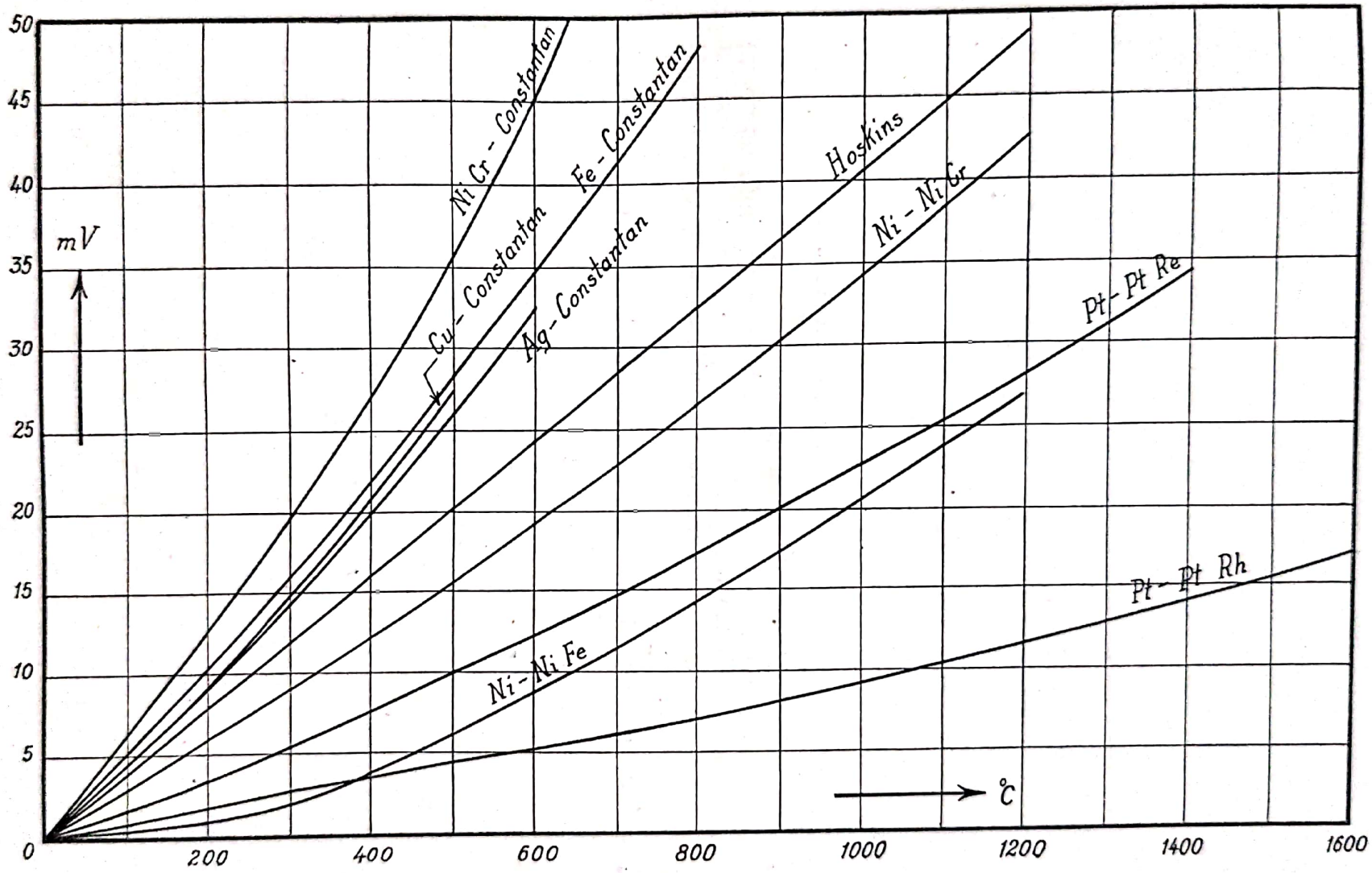

mV
°C
Ni Cr - Constantan
Fe - Constantan
Cu - Constantan
Ag - Constantan
Hoskins
Ni - Ni Cr
Pt - Pt Re
Pt - Pt Rh
Ni - Ni Fe
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600

Fig. 38.

Diagrama dela pag. 191 arată forța electromotrice în funcție de temperatură, a cuplelor termoelectrice mai des întrebuințate. Pentru ca măsurarea temperaturilor de ex. dintr'un cuptor să fie suficient de exactă este nevoie ca temperatura punctului exterior de legătură al celor două metale să fie cunoscută și menținută constantă; dacă se cere o exactitate mai mare capătul unuia din firele exterioare ale termometrului se leagă (se sudează) cu un fir făcut din celălalt metal care formează termoelementul și se menține într'un vas Dewar cu apa a cărei temperatură se măsoară cu un termometru sau în apă cu ghiață. Capetele libere de fire din același metal se leagă la bornele galvanometrului. (fig. 40).

Dacă se leagă în serie mai multe cuple identice astfel încât punctele de sudură să fie alternativ la temperatura t_1 și t_2 forța electrometrice rezultată crește proporțional cu numărul termoelementelor. Folosind un montaj electric de compensație (ca la pag. 173) și un galvanometru cu oglindă se poate obține o precizie de 0,0001° C.

Corectura pentru rezistențele exterioare. Notând:

E_r = f. e. m. reală dată de termoelement
R = rezistența aparatului de măsură (galvanometru, milivoltmetru)
r = rezistența termoelementului
r' = rezistența conductorilor electrici dela termoelement la aparatul de măsură
E_i = f. e. m. indicată de aparatul de măsură
I = intensitatea curentului

putem scrie după legea lui Ohm:

$$\frac{E_r}{I} = R + r + r' \quad \text{și} \quad \frac{E_i}{I} = R$$

de unde rezultă

$$E_r = E_i \frac{R + r + r'}{R} \tag{176}$$

deci: cu cât rezistența aparatului de măsură este mai mare, cu atât f. e. m. indicată este mai apropiată de cea reală dată de termoelement.

4. ***Pirometre optice.*** Termometrele descrise anterior trebuesc puse în contact direct cu locul a cărui temperatură se măsoară; partea lor sensibilă se găsește în timpul măsurării la această temperatură. Rezistența materialului sau schimbările de constituție, la temperaturi înalte limitează aplicațiile lor.

Pirometrele optice măsoară temperaturi înalte folosind proprietățile radiațiilor termice și luminoase; ele nu vin în contact direct

Scanned with OKEN Scanner

cu corpul cald și deci nu sunt încălzite la temperatura care trebue măsurată.

Pe considerațiuni termodinamice Stefan și Boltzmann, Wien și Planck au stabilit legile radiațiunilor termice și luminoase date de corpul ideal negru.

Corpul negru ideal — de care cuptoarele industriale se apropie cu aproximație suficientă pentru măsurătorile tehnice — este un spațiu închis cu pereții impermeabili oricărei radiațiuni și încălziți la temperatură uniformă.

Radiația în interiorul corpului ideal negru are următoarele proprietăți:

a) Este definită numai de temperatură (proporțională cu puterea a 4-a a temperaturii absolute);

b) Este independentă de natura materialului și felul suprafeței;

c) Este mai mare decât a oricărui alt corp încălzit la aceiași temperatură, atât în ceea ce privește radiația totală cât și pentru fiecare lungime de undă.

Pentru un corp oarecare:

$$E = \varepsilon\, E_0 \qquad (177)$$

unde: E = radiația corpului
E_0 = radiația corpului negru ideal
ε = coeficient de absorbție ($0 < \varepsilon < 1$) depinzând de natura și suprafața corpului și de lungimea de undă a fiecărei radiațiuni.

Corpul cenușiu. Dacă pentru un corp, coeficientul de absorbție ε este constant pentru diferite lungimi de undă, se spune că corpul este ideal cenușiu. Multe materiale folosite în tehnică îndeplinesc această condiție.

Pirometrele optice sunt etalonate pe baza legilor care au fost stabilite asupra corpului negru iar indicațiile lor sunt prin urmare valabile numai pentru cazurile apropiate.

Pentru situațiile reale temperatura aparentă indicată de pirometre este inferioară celei reale și trebue corectată ținând seamă de coeficientul de absorbție caracteristic fiecărui material și fiecărei lungimi de undă.

Pirometrele optice măsoară fie intensitatea *radiației parțială* (corespunzătoare unei porțiuni restrânse a spectrului (de ex. intensitatea culorii roșii după ce întreaga radiațiune a fost filtrată printr'o sticlă roșie), fie *radiația totală* captând și îndreptând radiația pe punctul sensibil al unui termoelement sau pe o rezistență electrică.

5. *Pirometrul Holborn-Kurlbaum cu radiație parțială.*

Principiul după care se măsoară temperatura cu pirometrul Holborn-Kurlbaum (fig. 39) este compararea radiației dată de fo-

carul a cărei temperatură trebue măsurată, cu cea a firului de cărbune dintr'un bec electric adus la incandescență cu ajutorul curentului electric dat de un acumulator. Temperatura firului poate fi regulată printr'o rezistență electrică montate în luneta aparatului iar intensitatea curentului de care este funcție temperatura firului, este indicată de un ampermetru precis etalonat și gradat în ° C. Se compară numai radiația focarului și firului de cărbune incandescent, care trece printr'un filtru roșu special ($\lambda = 0{,}65\ \mu$). Temperatura este dată de ampermetru în momentul când privind focarul prin luneta aparatului, firul incandescent de cărbune nu se poate distinge în câmpul focarului (cu alte cuvinte când firul nu este nici mai negru nici mai luminat decât focarul). Pentru măsurarea temperaturilor mai ridicate, se adaptează în fața lunetei un geam fumuriu care oprește o parte din razele trimise de focar; citirile se fac în același mod însă pe scara corespunzătoare a miliampermetrului, gradată și etalonată în aceste condițiuni.

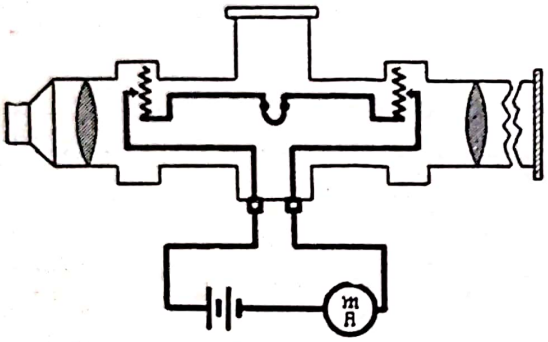


Fig. 39.

Etalonarea se face asupra corpului negru. Materialele curente având putere de radiație mai mică, rezultă că pentru o intensitate egală de radiație se găsesc la temperaturi mai mari decât corpul negru.

Corectarea temperaturii se face cu formula:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_n} + \frac{\lambda \lg \varepsilon}{6220} \qquad (178)$$

în care:

T °K = temperatura absolută a materialului
T_n °K = temperatura absolută a corpului negru (indicată de pirometru).
λ μ = lungimea de undă a radiației măsurate
ε = coeficientul de emisiune a materialului.

Exemplu: pentru un material cu $\varepsilon = 0{,}5$ și un filtru $\lambda = 0{,}65\ \mu$ a cărei temperatură indicată de pirometru este 1000 °K, temperatura reală, corectată este de 1033 °K.

Valoarea coeficientului ε se găsește în lucrările de specialitate (a se vedea literatura la pag. 197). De ex.: Aluminiu 0,12 ÷ 0,40; Oțel solid 0,35 ÷ 0,45; Oțel lichid 0,35 ÷ 0,68; Sgură 0,56 ÷ 0,90; Platină 0,29 ÷ 0,41; Argint 1,04 ÷ 0,08; Silicați 0,55 ÷ 0,75; Cărbune 0,84 ÷ 0,92.

Scanned with OKEN Scanner

6. *Pirometrele optice-electrice cu rezistența sau termoelement*

Dacă în drumul razelor calorice date de un cuptor se pune o lentilă în focarul căreia se află o rezistență sau punctul de sudură al unui cuplu termoelectric legate în montajul corespunzător, se poate determina dela distanță temperatura focarului, dacă aparatele de măsură sunt etalonate și gradate în consecință.

Indicațiile de temperatură nu variază prea mult cu distanța între cuptor și pirometru dacă observăm ca tot câmpul lunetei să fie în drumul razelor (privind prin lunetă să se vadă tot câmpul ei ocupat de partea focarului a cărei temperatură trebue măsurată). In aceste condițiuni, depărtându-ne de focarul incandescent intensitatea razelor calorice scade cu pătratul distanței însă, în același timp cantitatea razelor date de suprafața focarului prinsă în lunetă crește în aceiași proporție: cele două variații se compensează. Totuși distanța între focar și aparat nu trebue să treacă limita care este indicată în instrucțiunile aparatului.

Și pirometrele de acest gen sunt etalonate pentru corpul negru absolut. Corectarea temperaturilor pentru alte materiale nu se poate face prin formula (178) pentrucă ar trebui să cunoaștem coeficientul de absorbție ε pentru toate lungimile de undă care constituesc radiația totală primită de pirometru. De aceea folosirea pirometrelor cu radiație totală este mărginită la cazurile care nu se depărtează prea mult de corpul negru absolut (de ex.: cuptoarele industriale în care se privește printr'o deschidere al cărui diametru este mai mic decât 1/10 din adâncimea cuptorului) sau pot fi aduse la acest caz (de ex.: prin introducerea în spațiul unde trebue să măsurăm temperatura a unui tub de material rezistent la această temperatură și închis la un cap; se măsoară cu pirometrul temperatura din fundul tubului).

CONFECȚIONAREA ȘI ETALONAREA UNUI TERMOELEMENT

Confecționarea termoelementului. Se taie la lungimea necesară, cele două sârme metalice ale cuplului termoelectric ales ca potrivit pentru temperatura care se măsoară.

Aceste sârme se lipesc la un capăt cu cositor, alamă sau se sudează cu ajutorul unui suflător cu aer și gaz aerian (pentru platină, oxigen și gaz aerian).

Se izolează una din sârme de cealaltă introducând-o într'un tub de sticlă (pentru temperaturi mici), de porțelan sau de quarț.

Pentru evitarea influenții chimice a mediului în care se măsoară tot termoelementul așa preparat este introdus într'un tub protector

Scanned with OKEN Scanner

de sticlă sau de porțelan iar pentru protejare mecanică într'un tub metalic.

Etalonarea termoelementului prin comparație cu un termometru precis. Aparatul este format dintr'un bloc de aluminiu care poate fi încălzit cu unul sau două becuri de gaz până la aprox. 500÷550° C. In bloc se poate introduce termometrul de comparație cu mercur sub presiune (până la 600 °C) și termoelementul de etalonat. Restul montajului este cel arătat în fig. 40.

Pentru corectarea indicațiunilor termometrului t_1 se procedează așa cum este arătat la pag. 237 legând de t_1 un al doilea termometru t_3 (până la 250°) al cărui rezervor se potrivește a fi totdeauna la jumătatea porțiunii exterioare a mercurului din capilarul termometrului t_1.

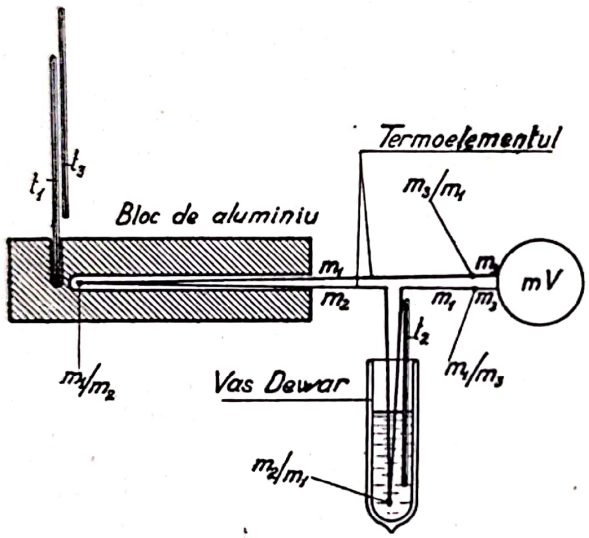


Fig. 40.

Se încălzește blocul până la temperatura de max. 500 °C. In timpul încăzirii și răcirii se notează simultan din 10 în 10 °C:

indicațiunile termometrelor t_1 t_2 t_3

indicațiunile milivoltmetrului.

Se construește curba: f. e. m. a milivoltmetrului în funcție de diverența de temperatură $t_{1c} - t_2$; t_{1c} fiind temperatura arătată de T_1 și corectată după T_3 așa cum este arătat la pag. 237.

Etalonarea termoelementelor cu ajutorul punctelor fixe de temperatură.

Ridicarea curbei de etalonare a unui termoelement se poate face și cu ajutorul punctelor de transformare, topire, fierbere ale substanțelor pure (a se vedea tabela 28); cele mai curent folosite sunt:

Punctul de topire al gheței: se introduce termoelementul într'un vas cu ghiață pisată; atât timp cât durează topirea gheței, temperatura se menține exact la 0 °C. Temperatura de topire a gheței este reproductibilă până la miimea de grad. Se va observa ca partea sensibilă a termoelementului să fie în locul unde ghiața se topește.

Punctul de fierbere al apei, sulfului, etc.: într'un balon (de ex.: Kjeldahl) se fierbe apă, sulf, etc. In vaporii care se condensează se află punctul sensibil al termoelementului sprijinit de gâtul balonului cu un dop care nu astupă etanș.

Punctul de topire al clorurii de sodiu, de potasiu etc. Dacă materialul nu este anhidru se calcinează mai întâi într'un creuzet. Se introduce apoi creuzetul cu material, în care se afundă și punctul sensibil al termoelementului, într'un cuptor. Se încălzește încet și când tem-

peratura cuptorului a ajuns în vecinătatea punctului de topire al materialului din creuzt, se urmărește atent creșterea indicațiilor milivoltmetrului. Cât timp materialul se topește acul milivoltmetrului rămâne în dreptul gradației corespunzătoare temperaturii de topire. După ce tot materialul s'a topit temperatura crește din nou. La răcire fenomenul se petrece în sens invers: acul milivoltmetrului rămâne staționar la aceiași temperatură tot timpul cât materialul se solidifică.

Punctul de topire al metalelor argint, aur, etc.: la punctul de sudură al cuplului termoelectric se leagă un fir subțire de argint, aur etc. Se încălzește treptat cu un suflător punctul de sudură și se observă indicația milivoltmetrului în momentul când firul s'a topit.

Lucrare.

1. Se va confecționa un termoelement.
2. Se va etalona un termoelement prin comparație cu un termometru.
3. Se va etalona un termoelement cu ajutorul câtorva puncte fixe de temperatură.
4. Se va trasa curbele de etalonare: forța electromotrice în funcție de temperatură.
5. Se va determina pentru diferite temperaturi coeficientul de temperatură (c) al termoelementului după formula:

$$c = \frac{\text{creșterea forței electromotrice}}{\text{creșterea temperaturii}} = \frac{dE}{dt}.$$

LITERATURĂ

BERL E.: *Temperaturmessung.* In Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8 Aufl; Vol. 1. Berlin: J. Springer (1931).

BLAUROCK F.: *Temperaturmessung.* In: Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen. 2 Aufl. Düsseldorf: Verlag. Stahleisen (1937).

HENCKY K.: *Thermometrische Verfahren und Thermometereinbau.* In: Der Chemie-Ingenieur. Vol. II 3. Leipzig: Akad Verlag (1933).

HENNING F.: *Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung.* Braunschweig: Fieweg & Sohn (1915).

HENNING F.: *Temperaturmessung.* In: Handbuch d. Physik. Vol. IX. Berlin, J. Springer (1926).

JAEGER W.: *Elektrische Messtechnik.* 3 Aufl. Leipzig, J. Barth (1928).

KEINATH G.: *Elektrische Temperatur-Messgeräte.* München-Berlin, R. Oldenbourg (1923).

KNOBLAUCH O. u. HENCKY K.: *Anleitung zu genauen technischen Temperaturmessung.* 2 Aufl; München-Berlin, R. Oldenbourg (1926).

PENZIG F.: *Sichtbarmachen von Temperaturfeldern durch temperaturabhängige Farbanstriche.* Z. V.D.I. 83 (1939).

Handbuch der Experimentalphysik Vol. IX. Leipzig, Akad. Verlag. (1929).

VDI — *Temperaturmessregeln.* 2 Aufl. Berlin, VDI Verlag (1940).

Norme: DIN DENOG 770
DIN DENOG 775
DIN DENOG 779
DIN DENOG 780.

Scanned with OKEN Scanner

DETERMINAREA PUNCTULUI DE TOPIRE AL CĂRĂMIZILOR REFRACTARE

Punctul de topire este o caracteristică importantă a materialelor refractare. Toate aceste materiale nu au un punct net de topire ci un interval de înmuiere progresivă. Din această cauză se determină fuzibilitatea materialelor refractare prin comparație cu alte materiale tot ceramice a căror fuzibilitate este precis definită.

Conurile Seger sunt mici piramide triunghiulare de 25 sau 60 mm înălțime fabricate din amestecuri determinate de silicați cu puncte de fuzibilitate cunoscute și mereu controlate.

TABELA 18. — CONURILE SEGER; PUNCTE DE ÎNMUIERE

Conuri roșii		Conuri albe							
Nr.	°C	Nr.	°C	Nr.	°C	Nr.	°C	Nr.	°C
010	900	022	600	010 a	900	7	1230	28	1630
09	930	021	650	09 a	920	8	1250	29	1650
08	970	020	670	08 a	940	9	1280	30	1670
07	1000	019	690	07 a	960	10	1300	31	1690
06	1020	018	710	06 a	980	11	1320	32	1710
05	1040	017	730	05 a	1000	12	1350	33	1730
04	1060	016	750	04 a	1020	13	1380	34	1750
03	1080	015 a	790	03 a	1040	14	1410	35	1770
02	1100	014 a	815	02 a	1060	15	1435	36	1790
01	1120	013 a	835	01 a	1080	16	1460	37	1825
1	1140	012 a	855	1 a	1100	17	1480	38	1850
2	1155	011 a	880	2 a	1120	18	1500	39	1880
				3 a	1140	19	1520	40	1920
				4 a	1160	20	1530	41	1960
				5 a	1180	26	1580	42	2000
				6 a	1200				

Scanned with OKEN Scanner

Punctul de fuzibilitate este temperatura din momentul când conul Seger corespunzător înmuindu-se atinge cu vârful placa pe care este așezat (fig. 41).

Temperaturile date în tabela 18 variază puțin cu condițiunile în care se face determinarea: atmosferă reducătoare sau oxidantă, viteză de încălzire, etc.

Determinarea. 1. Dacă materialul de încercat este în pulbere, se fasonează cu apă într'o formă specială de alamă câteva piramide triunghiulare identice conurilor Seger.

Dacă materialul ese dat în bucăți de ex. o cărămidă refractară, se taie cu dalta și eventual se pilește o bucată cât mai apropiată de forma conurilor Seger.

2. In creuzete speciale cilindrice, de material refractar (magnezită, oxid de aluminiu cu caolin, etc.) se pune un strat de $1 \div 2$ cm de alumină pulverizată amestecată cu caolin, în care se înfige proba de încercat în mijlocul creuzetului și câteva conuri Seger de fuzibilitate cunoscută așezate în ordine crescândă a fuzibilității în jurul probei de încercat.

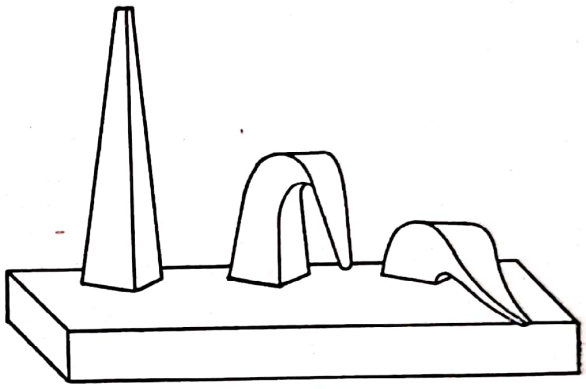


Fig. 41.

3. Cuptorul cel mai comod pentru determinarea fuzibilității este cuptorul electric cu Cryptol:

In jurul unui tub de material foarte refractar ($\varnothing = 8$ cm, înălțime 50 cm) se află un strat de Cryptol în grăunțe care formează rezistența electrică încălzitoare. Curentul (aprox. 100 Amp.) este introdus în stratul de Cryptol prin două discuri de fier; totul este înconjurat de un strat gros de material refractar calorifug și în sfârșit de o tablă de fier. Temperatura se potrivește cu o rezistență. Sub cuptor este un dispozitiv simplu pentru introducerea probelor în cuptor: o măsuță care poate fi ridicată și fixată cu un mâner.

4. Creuzetul cu proba, preparat ca la punctul 2, este așezat pe măsuța de jos a cuptorului potrivindu-l astfel (prin așezarea sub el a câtorva cilindri de material refractar) încât să ajungă prin ridicarea măsuței, tocmai în zona cea mai caldă din mijlocul cuptorului.

5. Creuzetul se introduce după ce cuptorul a fost încălzit la temperatura maximă. Incălzirea durează câteva ore.

6. Se urmărește prin oglindă momentul când proba (din centrul creuzetului) începe să se topească.

7. In acest moment se coboară măsuța din cuptor și se cercetează după răcire conținutul.

Punctul de topire al materialului este dat de conul Seger la care se observă același stadiu de topire.

Scanned with OKEN Scanner

PREPARATE ANORGANICE

PREPARAREA ACIDULUI CLORHIDRIC

1. Acidul clorhidric se prepară după reacția:

$$Na\,Cl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \qquad (179)$$

Prin slabă încălzire acidul sulfuric concentrat reacționează cu clorura de sodiu dând sulfat acid de sodiu și acid clorhidric gazos.

La încălzire puternică sulfatul acid de sodiu reacționează cu o nouă moleculă de clorură de sodiu producând sulfatul (neutru) de sodiu și o nouă moleculă de acid clorhidric.

$$Na\,Cl + Na\,HSO_4 = Na_2SO_4 + HCl \qquad (180)$$

In aparatul descris mai jos prepararea se face după reacțiunea (179).

2. *Lucrare.* Să se prepare 400 cmc soluție de acid clorhidric cu densitatea 1,072.

3. *Cantitatea de acid clorhidric care trebue preparat.* In tabela 22 găsim că acidul clorhidric cu densitatea 1,072 se găsește între:

acidul cu $d = 1{,}070$ care conține 152 g HCl/litru și
acidul cu $d = 1{,}075$ care conține 163 g HCl/litru

Presupunând proporționalitate între densitatea soluției și conținutul în grame HCl/litru în acest interval mic, interpolăm pentru acidul de 1,072 astfel: la o diferență de $1{,}072 - 1{,}070 = 0{,}005$ în densitate, corespunde o diferență de $163 - 152 = 11$ g HCl/litru; deci la o diferență de $1{,}072 - 1{,}070 = 0{,}002$ va corespunde o diferență proporțională de

$$\frac{11 \times 0{,}002}{0{,}005} = 4{,}4 \text{ g HCl/litru}$$

1 litru de acid clorhidric de 1,072 va conține

$$152 + 4{,}4 = 156{,}4 \text{ g HCl/litru}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau pentru cantitatea cerută (400 cmc)

$$\frac{156{,}4 \times 400}{1000} = 62{,}56 \text{ g HCl}$$

4. *Materiile prime* necesare se calculează în modul următor:

a)	Ecuația de preparare	$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$		
b)	Greutățile moleculare	58,45	98,08	36,46
c)	lg (mantiza) greut. molec. [1]) .	7668	9916	5618
d)	lg (mantiza) factorului: $f = \frac{\text{HCl necesar}}{36{,}46} = \frac{62{,}56}{36{,}46}$ . .	2345	2345	2345
e)	lg (mantiza) cantității necesare de materie primă (rândurile $c + d$)	0013	2261	7963
f)	cantități de materie primă (anti lg rândului *e*) . . . . grame	100,3	168,3	62,56

5. *Clorura de sodiu:* când se întrebuințează clorură de sodiu impură, se adaugă cantității determinate mai sus (100,3 g) 2÷5% corespunzător impurităților.

6. *Acidul sulfuric:* cantitatea de H_2SO_4 pur (monohidrat) obținută mai sus (168,3 g) trebue transformată în volumul corespunzător (cmc) din acidul disponibil pentru lucrare.

Presupunem că acidul disponibil este un acid cu dens. = 1,810.

Din tabela 23 (la nevoie se interpolează) rezultă că acest acid conține 1598 g H_2SO_4/litru.

Deducem că cei 168,3 g H_2SO_4 de care avem nevoie se găsesc în

$$\frac{168{,}3 \times 1000}{1598} = 105{,}3 \text{ cmc acid de } 1{,}810$$

7. *Aparatul* (fig. 42). In balonul de reacție *A* se pune clorura de sodiu cântărită (determinată prin calculul arătat anterior). Gâtul balonului este astupat cu un dop de plută prin care trece pâlnia de siguranță *a* și tubul de sticlă *b* îndoit în unghi drept. Balonul se așează pe o baie cu nisip susținută pe un trepied sau pe un inel, la o înălțime potrivită pentru ca dedesubt să ardă un bec.

In vasul cu trei gâturi *B* se toarnă 100 cmc acid clorhidric concentrat a cărui densitate a fost măsurată cu atenție. Cele trei gâturi ale vasului sunt apoi astupate cu dopuri de plută prin care trece: tubul *c* îndoit în unghi drept și legat (sticlă pe sticlă) printr'un tub scurt de cauciuc cu tubul *b* dela balonul *A*, tubul drept *d* având o lungime de aprox. 50 cm și care servește ca manometru (arată presiunea în aparatură) și tubul *e* îndoit în unghi drept. Tuburile

[1]) A se vedea tabelele logaritmilor și antilogaritmilor cu 4 zecimale.

c și *d* ajung până la 1 cm de fundul vasului iar tubul *e* iese numai cu 1 cm din dop.

In retorta *C* se pune apa în care se va dizolva acidul clorhidric gazos desvoltat în aparatură. Dopul retortei nu astupă etanș gâtul ei; el servește numai la sprijinirea tubului *f* care printr'un tub de cauciuc de aprox. 30 cm lungime este legat cu tubul *e* dela vasul *B*. Retorta este astfel prinsă într'un stativ încât ea să se poată roti în jurul gâtului ei. Prin această rotire se poate elimina gazele care s'ar strânge în umflătura retortei.

Pentru o bună dizolvare a acidului clorhidric, apa din retortă trebue să fie răcită. Această răcire se face punând retorta într'o capsulă mare cu apă rece.

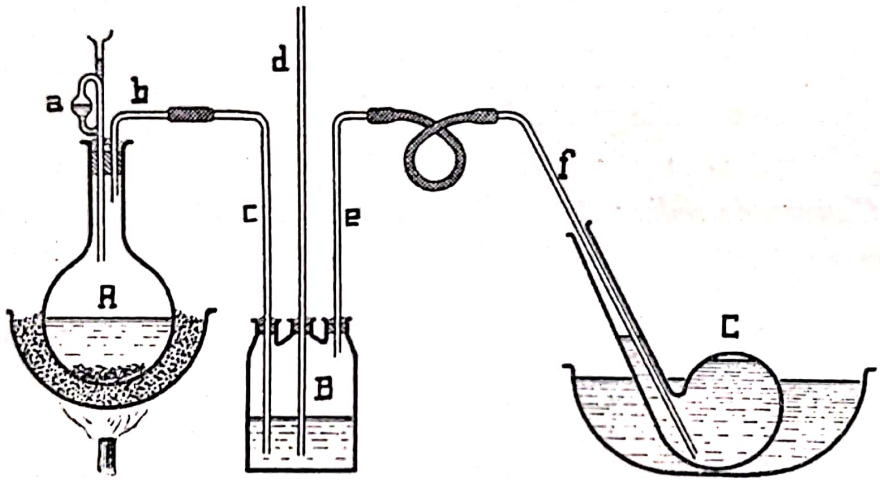


Fig. 42.

Pentru a evita antrenarea picăturilor de lichid condensat dintr'un vas într'altul este recomandabil a se șlefui pieziș (pe șmirgel) capetele tuburilor (*b* și *e*) care nu ajung în lichid.

După ce au fost găurite dopurile de plută se fierb până se înmoaie bine. Ele sunt apoi împinse în gâtul care trebue astupat, până când fața superioară a dopului este cu 1 cmc sub marginea superioară a gâtului. In spațiul gol rămas deasupra dopului se toarnă pastă de ipsos cu apă. In acest mod etanșeitatea aparatului este asigurată.

8. *Mersul operației.* Se introduce: în balonul *A* cantitatea de sare determinată la punctul 5, în vasul *B* 100 cmc acid clorhidric conc. de densitate cunoscută, în retorta *C* 400—100 = 300 cmc apă distilată (se face la început o soluție mai concentrată care se va putea dilua apoi după nevoie pentru a ajunge la concentrația cerută).

Se astupă gâtul balonului *A* și deschiderile vasului *B* cu dopuri și cu ipsos.

Se încearcă dacă aparatura este etanșe, turnând 2 ÷ 3 cmc de acid sulfuric conc. prin pâlnia de siguranță. Se formează în aparat

o mică presiune care trebue să se mențină. Presiunea se constată prin denivelarea lichidului în tubul *d*.

Se diluează acidul sulfuric calculat la punctul 6 cu 1/5 volume apă *(se toarnă acidul în apă, nu invers)*.

După răcire se toarnă acest acid în pâlnia de siguranță având grija ca tubul *f* să se găsească cu numai 2 cm sub nivelul apei din retortă; altfel acidul din pâlnia de siguranță poate fi aruncat afară. Pentru evitarea stropilor de acid sulfuric, se acoperă pâlnia cu un cornet de hârtie.

Se aprinde becul de gaz sub baia de nisip și se potrivește astfel flacăra încât desvoltarea gazului să fie regulată.

Se afundă tubul *f* în retortă așa fel încât gazul să se adune în partea ei umflată și se rotește retorta în jurul gâtului (se elimină gazul care se adună în umflătura retortei) atunci când presiunea în aparat crește.

9. *Sfârșitul reacțiunii* se recunoaște prin: spuma din balon dispare; tuburile *b* și *c* se încălzesc; bule de aer pătrund prin tubul *d* în aparat; lichidul din retortă tinde să se ridice în tubul *f*.

Durata operațiunii este de $2 \div 3$ ore.

Când apar semnele sfârșitului reacțiunii se desface legăturile dintre *b* și *c* și dintre *e* și *f*.

După răcire se toarnă în balonul *A* apă pentru ca sulfatul acid de sodiu să nu se prindă pe fundul balonului.

Se măsoară volumul (cu cilindrul gradat) și se ia densitățile la acidul din retortă și, separat, la cel din vasul cu trei gâturi.

Să presupunem că am găsit:

în vasul *B* 115 cmc acid cu dens = 1,180
în retortă 310 cmc acid cu dens = 1,075

10. *Randamentul* operațiunii este dat de raportul:

$$\frac{\text{HCl preparat}}{\text{HCl care trebuia preparat}} = \frac{\text{HCl preparat}}{62{,}56} \qquad (181)$$

HCl preparat este acidul desvoltat din balon în timpul operației; el se găsește în cea mai mare parte dizolvat în apa distilată din retortă, iar restul rămâne în vasul *B*. Invers, se întâmplă ca o parte din acidul pus în *B* să treacă în retortă.

HCl preparat este deci acidul dizolvat în apa din retortă la care se adaugă sau se scade acidul rămas resp. luat din vasul *B*.

In retortă: 1 litru acid de 1,075 conține (tabela 22) 163 g HCl/litru; 310 cmc acid de 1,075 conține $0{,}310 \times 163 = 50{,}53$ g *HCl*.

In vasul B: la începutul operației 100 cmc acid de 1,175 conține 40,4 g HCl la sfârșitul operației: 110 cmc acid de 1,180 conține 48,1 g HCl. Acidul total preparat este:

$$50{,}5 + (48{,}1 - 40{,}4) = 58{,}2 \text{ g}$$

Scanned with OKEN Scanner

Randamentul este

$$\frac{58,2 \times 100}{62,6} = 93,0\%$$

In genere când operațiunea este bine condusă randamentul obținut este de 90 ÷ 95%.

11. *Prepararea soluției cerute* (acid clorhidric $d = 1,072$).

Acidul de 1,072 conține (tabela 21) 156,4 g HCl/litru.

Rezultă că din 50,5 g HCl cât am găsit în retortă se poate obține

$$\frac{50,5 \times 1000}{156,4} = 323,1 \text{ cmc soluție de acid clorhidric de } 1,072$$

Cei 310 cmc de acid găsiți în retortă vor trebui aduși deci la 323,1 cmc adăugând apă distilată, pentru a obține soluția de concentrație cerută.

12. *Normalitatea soluției.* O soluție normală de acid clorhidric conține 36,46 g HCl/litru.

Soluția preparată mai sus conține 156,4 g HCl/litru și este prin urmare:

$$\frac{156,4}{36,46} = 4,289 \text{ normală}$$

PREPARAREA AMONIACULUI

1. Prin slabă încălzire, hidratul de calciu, fiind o bază mai tare, scoate amoniacul din sărurile lui:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + Ca\,Cl_2 + 2\,H_2O \qquad (182)$$

Hidratul de calciu este obținut prin stingerea varului cu apă:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \qquad (183)$$

2. *Lucrare.* Să se prepare 400 cmc soluție de amoniac 12% NH_3. Să se facă deosebire între o soluție de 12% NH_3 și o altă soluție de 12% $NH_4O.H$

3. *Cantitatea amoniacului care trebue preparat.* Din tabela 21 găsim că amoniacul cu 12% NH_3 se găsește între:

amoniacul cu 11,60% NH_3 conținând 110,7 g NH_3/litru și
» » 12,17% NH_3 » 115,9 g »

Prin interpolare ca la acidul clorhidric (pag. 200) găsim că amoniacul cu 12% NH_3 cuprinde:

$$115{,}9 - \frac{(115{,}9-110{,}7)\ (12{,}17-12{,}00)}{12{,}17-11{,}60} = 115{,}9 - \frac{5{,}2 \times 0{,}17}{0{,}57}$$

$$= 115{,}9-1{,}55 = 114{,}4 \text{ g } NH_3/\text{litru}$$

Pentru cantitatea cerută de soluție (400 cmc) va trebui deci preparat:

$$\frac{114{,}4 \times 400}{1000} = 45{,}8 \text{ g } NH_3$$

4. *Materii prime:*

a)	Ecuația de preparare . . .	$2\,NH_4Cl + CaO + H_2O =$			$2\,NH_3 +$
b)	Greutăți moleculare	$2 \times 53{,}50$	56,08	18,02	$2 \times 17{,}03$
c)	lg (mantiza) greut. moleculare	0294	7488	2558	5323
d)	lg (mantiza) factorului: $f = \frac{NH_3 \text{ necesar}}{2 \times 17{,}03} = \frac{45{,}8}{34{,}06}$ . .	1287	1287	1287	1287
e)	lg (mantiza) cantități necesare de materie primă (suma $c + d$)	1581	8775	3845	6610
f)	cantități de materie primă (antilg rândului *e*)	143,9	75,4	24,2	45,8 g

5. *Clorura de amoniu:* se întrebuințează clorură de amoniu tehnică; la cantitatea calculată mai sus (143,9 g) se adaugă 5% pentru înlocuirea impurităților.

6. *Oxidul de calciu:* se întrebuințează var gras (nestins) din comerț; la cantitatea calculată (75,4 g) se mai adaugă 5%.

7. *Aparatul.* Este identic cu cel întrebuințat la prepararea acidului clorhidric, dela care s'a eliminat pâlnia de siguranță.

8. *Stingerea varului.* Cantitatea de var necesară, în bucăți mari, se stropește, într'o capsulă de porțelan, cu cantitatea de apă determinată mai sus (24,2 g). Varul absoarbe apa, se crapă, se umflă și se sfărâmă. O parte din apă se evaporă și trebue înlocuită, adăugând o cantitate de apă apreciată aproximativ.

Când varul s'a transformat în pulbere fină, stingerea este terminată; se lasă să se răcească.

9) *Prepararea amoniacului.* Se pune:

In balonul *A:* amestecul de clorură de amoniu și var stins. Se amestecă încă odată bine.

In vasul Woolf: 100 cmc amoniac concentrat a cărui densitate a fost determinată.

In retortă: 400—150 cmc apă distilată (se ia o cantitate mai mică de apă pentrucă soluția de amoniac are densitatea mai mică decât a apei: volumul soluției crește deci mult prin dizolvarea amoniacului. In acest mod soluția se va obține mai concentrată și va putea fi adusă prin diluare cu apă distilată la concentrația cerută).

Operația se continuă apoi ca pentru prepararea acidului clorhidric.

10. *Sfârșitul operațiunii* se recunoaște prin aceleași semne ca la prepararea acidului clorhidric.

Operațiunea durează $2 \div 3$ ore.

Se desfac legăturile dintre *b* și *c* și dintre *e* și *f*.

Se măsoară cu cilindrul gradat volumul și se ia cu areometrul densitățile și temperaturile separat la amoniacul din vasul B și al celui din retortă.

Presupunem că am găsit:

în vasul B: 120 cmc amoniac cu dens. = 0,916 (temp. 21° C)

în retortă 313 cmc » » » = 0,945 (temp. 21° C)

11. *Calculul randamentului.* Ca și la acidul clorhidric randamentul operațiunii este:

$$\frac{NH_3 \text{ preparat}}{NH_3 \text{ care trebuia preparat}}$$

NH_3 preparat se găsește în retortă și, eventual, în vasul B.

In retortă:

313 cmc amoniac de 0,945 (la 21° C) sau (tabela 21)
0,945 + 6 × 0,00036 = 0,947 la 15° C conține

$$\frac{313 \times 128{,}7}{1000} = 40{,}3 \text{ g } NH_3$$

In vasul B:

La începutul operației: 100 cmc amoniac de 0,910 la 21° C sau 0,913 la 15° conține . . .	21,9 g NH_3
La sfârșitul operației: 120 cmc amoniae de 0,916 la 21° C sau 0,919 la 15° conține . . .	24,3 g »
Amoniac rămas în vasul B (diferența rândurilor precedente)	2,4 g »
Amoniac în retortă	40,3 g »
Amoniac total preparat	42,7 g »

$$\text{Randamentul} = \frac{42{,}7 \times 100}{45{,}8} = 93{,}2\%$$

Când operația este bine condusă randamentul este de $90 \div 95\%$.

12. *Prepararea soluției de 12% NH_3:* 1 litru amoniac de 12% conține (tabela 21) 117,5 g NH_3/ litru.

Rezultă că din 40,3 g NH_3 cât am găsit în retortă se poate obține:

$$\frac{40{,}3 \times 1000}{117{,}5} = 343{,}0 \text{ cmc soluție cu } 12\% \cdot NH_3$$

Cei 313 cmc de amoniac găsiți în retortă vor trebui diluați cu apă distilată până la 343 cmc pentru a obține soluția de concentrația cerută.

13. *Normalitatea soluției preparate:*

O soluție normală de amoniac conține 17,03 g NH_3/litru
Soluția preparată în retortă conține . . 117,5 g NH_3/litru
Soluția preparată este deci:

$$\frac{117{,}5}{17{,}03} = 6{,}902 \textit{ normală}$$

14. *Deosebirea între o soluție de 12% NH_3 și o soluție de 12% NH_4OH.*

Am văzut că o soluție 12% NH_3 conține 117,5 g NH_3/litru. Soluția de 12% NH_4OH este echivalentă cu o soluție de:

$$\frac{12 \times NH_3}{NH_4OH} = \frac{12 \times 17{,}03}{35{,}05} = 5{,}83\% \; NH_3 \text{ și conține } 56{,}9 \text{ g } NH_3\text{/litru}$$

este deci de aprox. două ori mai diluată.

PREPARAREA SULFATULUI DE CUPRU ȘI A BIOXIDULUI DE SULF

1. Acidul sulfuric atacă la cald cuprul cu desvoltare de bioxid de sulf și formare de sulfat de cupru după reacția:

$$2\,H_2SO_4 + Cu = SO_2 + Cu\,SO_4 + 2\,H_2O \qquad (184)$$

Prin răcire sub —8° C bioxidul de sulf poate fi prins în stare lichidă. Răcirea se face cu amestec de ghiață și sare de bucătărie 3 : 1 care poate atinge temperatura de —18° C.

Scanned with OKEN Scanner

Inainte de lichefacere bioxidul de sulf trebue uscat prin barbotare în acid sulfuric. Gazul uscat este liberat de urmele de acid sulfuric antrenat trecându-l printr'un tub cu cristale de sulfat de potasiu:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 \qquad (185)$$

2. *Lucrare:* să se prepare 300 g sulfat de cupru cristalizat.

3. *Calculul materiilor prime:*

a)	Ecuația de preparare.	$2H_2SO_4$ +	Cu	= SO_2 +	$CuSO_4, 5H_2O$
b)	Greutățile moleculare	$2 \times 29{,}08$	63,57	64,06	249,71
c)	lg (mantiza) greut. moleculare	2926	8033	8066	3974
d)	lg (mantiza) factorului: $f = \frac{CuSO_4, 5\,H_2O \text{ necesar}}{249{,}71} = \frac{300}{249{,}71}$	0797	0797	0797	0797
e)	lg (mantiza cantității necesare de materie primă și produs: suma rândurilor $c + d$). . . .	3723	8830	8863	4711
f)	cantități de materie primă și produs (antilg. rândului *e*)	235,7	76,38	76,96	300,0 g

5. *Cuprul:* se va adăuga cantitatea de cupru găsită mai sus (76,4 g) plus un anumit procent corespunzător impurităților.

6. *Acidul sulfuric:* presupunând că se întrebuințează un acid de dens. 1,825 care are (tabela 23) 1662 g H_2SO_4/litru, cantitatea necesară de 235,7 g H_2SO_4 va corespunde la:

$$\frac{235{,}7 \times 1000}{1662} = 141{,}8 \text{ cmc acid de } 1{,}825$$

7. *Aparatul.* (fig 43). Balonul de reacție *A* în care se pune talașul cupru în cantitatea determinată mai sus și vasul de spălare *B* cu 100 cmc acid sulfuric conc., se montează ca la prepararea acidului clorhidric.

Tubul *e* al vasului de spălare este în legătură cu tubul *f* în care s'a pus cristale de sulfat de potasiu.

Gazul trece apoi în tubul *C* în care se condensează bioxidul de sulf. Acest tub este așezat într'o capsulă mare cu amestec răcitor făcut din ghiață și sare în proporția 3 : 1.

Scanned with OKEN Scanner

Urmele necondensate de bioxid de sulf sunt prinse în paharul *D* cu soluție de hidrat de sodiu.

Se va avea în vedere și cele menționate la montarea aparatului pentru prepararea acidului clorhidric.

8. *Mersul operației.* După ce s'a pus: în balonul *A* cantitatea de cupru calculată: în vasul *B* 100 cmc acid sulfuric concentrat; în capsulă amestecul răcitor: ghiață + sare (3 : 1); în vasul *D* soluție de hidrat de sodiu, se deschid robinetele vasului *C*, se încearcă etanșeitatea aparatului turnând 10 cmc acid sulfuric în

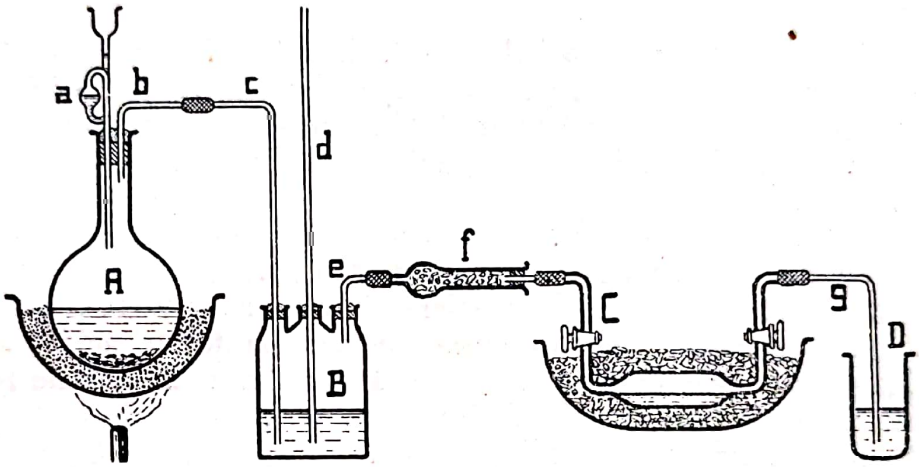


Fig. 43.

pâlnia de siguranță; dacă presiunea indicată de tubul manometric *d* se menține mai mult timp aparatul este etanș.

Se toarnă acum prin pâlnia de siguranță o cantitate de 2,5 ori mai mare de acid sulfuric decât cantitatea calculată (deci $2{,}5 \times 141{,}8 = 354{,}5$ cmc). Acest exces de acid sulfuric este necesar pentru ca concentrația acidului să nu scadă prea mult prin apa care se formează din reacția (184).

Se aprinde flacăra sub baia de nisip. Indată ce desvoltarea de gaz a început, se stinge flacăra. Numai când reacțiunea se oprește, se reaprinde flacăra.

Dacă, în timpul operației, presiunea în aparat crește prea mult și acidul din pâlnia de siguranță nu o mai poate menține, se toarnă în pâlnie puțin mercur care restabilește etanșeitatea.

9. *Sfârșitul operației* se recunoaște prin: încetarea desvoltării de gaz; încălzirea tuburilor *b* și *c;* depunerea de sulf pe tuburile *b* și *c:*

$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$$

Durata operației este de aprox. 3 ore.

Se desfac legăturile de cauciuc, se închid robinetele tubului *C*, se cântărește acest tub cu bioxidul de sulf lichid și apoi, după golirea lui de bioxid de sulf; prin diferență se găsește bioxidul de sulf obținut în stare lichidă. Cântărirea se va face repede căci prin încălzire este pericol să plesnească vasul.

Presupunem că am găsit 40,5 g SO_2 lichid.

10. *Randamentul în bioxid de sulf:*

$$\text{Randamentul} = \frac{SO_2 \text{ lichid preparat}}{SO_2 \text{ care trebuia preparat}} = \frac{40,5}{76,96} = 52,6\%$$

11. *Cristalizarea sulfatului de cupru. După răcire,* se adaugă în balonul de reacțiune aprox. 700 cmc apă distilată, se fierbe și apoi se filtrează printr'un filtru cutat dublu, prinzând filtratul într'un cristalizor. Se spală apoi cu apă până când filtratul nu mai este colorat.

Filtratul este lăsat să cristalizeze cât mai repede în cristale mici; soluția rămasă este concentrată prin încălzire și lăsată din nou să cristalizeze. Din soluție acidă cristalele obținute sunt verzi și striate. Ele trebuesc separate prin decantare de soluția foarte acidă, sunt apoi dizolvate în apa distilată și lăsate să cristalizeze în cristale mari albastre de sulfat de cupru ($Cu\,SO_4,\ 5\,H_2O$).

Am obținut 272,5 g $Cu\,SO_4,\ 5\,H_2O$.

12. *Randamentul în sulfat de cupru:*

$$\text{Randamentul} = \frac{\text{sulfat preparat}}{\text{sulfat care trebuia preparat}} = \frac{272,5}{300} = 90,8\%$$

PREPARAREA SĂRII LUI MOHR

$[Fe\,(NH_4)_2(SO_4)_2,\ 6\,H_2O]$

1. Sarea lui Mohr este un compus echimolecular de sulfat feros și sulfat de amoniu, care cristalizează în cristale monoclinice, transparente, de culoare verzue. Este compusul feros cel mai stabil și, prin aceasta, preferabil sulfatului feros la titrarea soluțiilor de permanganat de potasiu.

Sarea lui Mohr se prepară lăsând acidul sulfuric să atace jumătate din cantitatea echivalentă de fer și apoi neutralizând cu amoniac cealaltă jumătate a acidului sulfuric adăugat.

2. *Lucrare:* să se prepare 250 g de sare Mohr.

Scanned with OKEN Scanner

3. *Calculul materiilor prime:*

a) Ecuația de preparare	$2H_2SO_4 +$	$Fe +$	$2NH_3 +$	$6H_2O =$	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\,6H_2O + H_2$
b) Greutăți moleculare.	$2 \times 98{,}08$	55,84	$2 \times 17{,}03$		392,13
c) lg (mantiza) greut. molec.	2926	7469	5323		5934
d) lg (mantiza) factorului: $f = \frac{\text{sare de preparat}}{392{,}13} = \frac{250}{392{,}13}$	8045	8045	8045		8045
e) lg (mantiza) cantității necesare de materie primă și produs (suma rândurilor $c + d$)	0971	5514	3368		3979
f) cantități de materie primă și produs (antil. rândului 5)	125,0	35,59	21,72		250,0 g

4. *Acidul sulfuric:* analog ca la prepararea sulfatului de cupru, 125,0 g H_2SO_4 de 1,825 corespunde la (tabela 23):

$$\frac{125 \times 1000}{1662} = 75{,}2 \text{ cmc}$$

5. *Fierul:* se va adăuga cantitatea de fier găsită mai sus (35,6 g) plus 2% datorite impurităților.

6. *Amoniacul:* presupunând că întrebuințăm un amoniac de dens. 0,910 (la 21° C) sau (tabela 21) 0,913 (la 15° C) care conține 219 g NH_3/litru, cantitatea necesară de 21,72 g se va găsi în

$$\frac{21{,}72 \times 100}{219} = 99{,}1 \text{ cmc amoniac de } 0{,}910 \text{ (la } 21° \text{ C)}$$

Scanned with OKEN Scanner

7. *Aparatul* (fig. 44). Reacțiunea se face într'un balon de 1000 cmc astupat cu un dop de plută prin care trece un tub de sticlă lung de aprox. 50 cm. Tubul are de scop să depărteze eșirea hidrogenului de flacăra de sub balon.

8. *Mersul operației.* Se pune cantitatea de fier determinată mai sus în balonul de reacție și se adaugă acidul sulfuric după ce a fost diluat *(se toarnă acidul în apă, nu invers)* cu de 5 ori greutatea lui de apă.

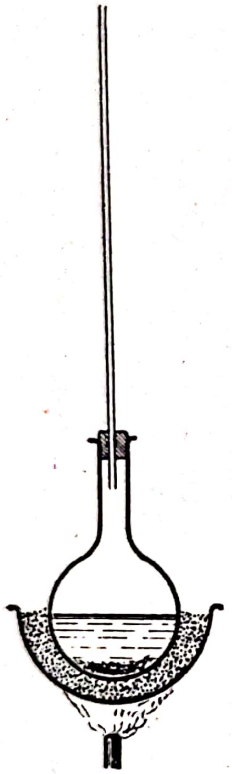


Fig. 44.

Se astupă balonul cu dopul prin care trece un tub de sticlă. Reacțiunea începe dela sine. Pentru ca reacțiunea să aibă un mers regulat, este bine să se adauge o picătură de soluție 1% de clorură de platină care catalizează reacțiunea. Când reacțiunea tinde să se oprească se aprinde becul de sub baia de nisip. *Numai după 15 minute dela începerea desvoltării de gaz* se poate aprinde hidrogenul la capătul de sus al tubului de sticlă. Dacă aprinderea se face prea devreme — când mai este încă aer în balon — se poate produce explozie. Lucrarea se face în nișe sau într'o cameră bine ventilată.

După ce desvoltarea de gaz a încetat (aprox. o oră dela începutul operației) se lasă să se răcească soluția și se filtrează (mai bine printr'un filtru dublu) prinzându-se filtratul într'un cristalizor. Pe filtru rămân fulgi negri de cărbune din fierul întrebuințat.

In soluția acidă de sulfat feros se toarnă amoniacul diluat și el la dublu, amestecându-se continuu. Dacă calculul substanțelor a fost bine făcut, soluția trebue să fie neutră după adăugarea amoniacului iar hidratul feros produs de ultima picătură de amoniac abia să se mai dizolve în lichid. Dacă soluția se tulbură se adaugă o picătură de acid sulfuric sau se filtrează.

9. Se lasă soluția să cristalizeze.

Am găsit 238 g cristale.

10. *Calculul randamentului:*

$$\text{Randamentul} = \frac{238}{250} = 95{,}2\%$$

Scanned with OKEN Scanner

LITERATURĂ (Generală)

BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Springer- Berlin.
BOLL, BAUD: Memento du chimiste. Dunod-Paris (1928).
GRIFFITHS, LEVI: Traité d'analyses industrielles. Dunod-Paris (1924).
HILTNER W.: Ausführung potentiometrischer Analysen nebst vollständigen Analysenvorschriften für technischen Produkte. Springer-Berlin (1935).
HÜTTE: Taschenbuch der Stoffkunde. Ernst-Berlin (1937).
KÜSTER F. W., THIEL A.: Logaritmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Gruyter-Berlin (1939).
LUNGE-BERL: Taschenbuch für die anorganische chemische Grossindustrie. Springer-Berlin (1921).
MEURICE A.: Ccurs d'Analyse quantitative des produits des industries chimiques. Dunod-Paris (1933).
MOLDENHAUER W.: Chemisch-technisches Praktikum. Borntraeger-Berlin (1925).
A.S.T.M. (American Scciety for Testing Materials) Standard Methods.
CHEMIKER TASCHENBUCH.

Reviste:

Annales de chimie analytique et de chimie appliquée
Chemical Abstracts
Chemiker Zeitung
Chemische Fabrik
Chemische Industrie
Chemisches Zentrallblat
Chimie et Industrie
Chemistry and Industry
Industrial and Engineering chemistry.
Industrie Zeitung
V.D.I.-Zeitung
Zeitschrift für analytische Chemie
Zeitschrift für angewandte Chemie

Scanned with OKEN Scanner

ANEXĂ

REACTIVI

1. *Acetat de sodiu, soluție 0,2 n*

Se amestecă: 200 cmc hidrat de sodiu normal (reactiv 46)
200 cmc acid acetic normal (reactiv 3)
600 cmc apă distilată.

2. *Acetat standard,* $P_H = 4{,}62$

Se amestecă: 50 cmc hidrat de sodiu normal (reactiv 46)
100 cmc acid acetic normal (reactiv 3)
600 cmc apă distilată.

3. *Acid acetic, soluție normală*

Se măsoară volumetric o cantitate de acid acetic pro analysi corespunzătoare la

$$1 \text{ mol } CH_3COOH = 60{,}05 \text{ g}$$

ținând seamă de concentrația și densitatea acidului acetic concentrat de care se dispune. De ex. pentru concentrația de 90 % cantitatea de mai sus corespunde la aprox. 67 g

Se ia cu aprox. 10% mai mult.

Se aduce la 1000 cmc cu apă distilată.

Se titrează 20 cmc din această soluție cu hidrat de sodiu normal (reactiv 46) în prezența fenolftaleinei (reactiv 38) ca indicator.

Factorul soluției normale de acid acetic se deduce din:

$$a f_a = b f_b$$

în care

f_a = factorul acidului acetic normal
a = 20 cmc = cantitatea de acid luată pentru titrare
f_b = factorul hidratului de sodiu normal
b = cmc hidrat de sodiu normal cu care s'a titrat.

Este recomandabil să se aducă factorul soluției la 1,000 așa cum este arătat la acidul clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5).

4. *Acid acetic, soluție 0,2 n*

Se ia exact cu o pipetă 200 cmc acid acetic normal (reactiv 3).

Se aduce cu apă distilată la 1000 cmc într'un balon cotit.

Scanned with OKEN Scanner

5. *Acid clorhidric, soluție 0,1 n*

Pentru evitarea calculelor numeroase din cauza frecventei întrebuințări se recomandă să se prepare soluția de acid clorhidric 0,1 *n*, cu factorul exact 1,000.

Se prepară de obiceiu câte doi litri de soluție. Pentru această cantitate este nevoie de:

$$\frac{36{,}46 \times 2}{10} = 7{,}292 \text{ g HCl}$$

care corespunde (după tabela 22) la:

$$\frac{7{,}292 \times 1000}{443} = \text{aprox. } 16{,}5 \text{ cmc acid cu dens. } 1{,}19$$

Intr'un balon cotit de 2000 cmc se toarnă cantitatea de acid calculată mai sus (după ce i s'a verificat densitatea cu un areometru) plus un mic exces (0,5 cmc).

Se aduce la semn au apă distilată.

Se agită bine.

Stabilirea factorului: Intr'un Erlenmayer se ia 20 cmc carbonat de sodiu soluție 0,1 *n* (reactiv 27) care se diluează la aprox. 100 cmc cu apă distilată.

Se adaugă 3÷4 picături de metilorange (reactiv 57).

Se titrează cu soluția de acid clorhidric preparată mai sus, dintr'o biuretă normală până la virarea culorii roșii în orange.

Notând: f_a = factorul acidului clorhidric
f_c = factorul carbonatului 0,1 *n*
X cmc = acid clorhidric cu care am titrat 20 cmc de carbonat
A cmc = cantitatea de soluție de acid clorhidric (apreciată) în care se face corectarea factorului

obținem:

$$f_a = \frac{20 f_c}{X}$$

Pentru a avea factorul $f = 1{,}000$ trebue să se mai adauge în balonul cotit:

$$A\ (f_a - 1{,}000) \text{ cmc apă distilată}$$

Se adaugă însă ceva mai puțină apă distilată, se agită bine soluția și se repetă stabilirea factorului până când se obține factorul exact 1,000.

6. *Acid oxalic, soluție 0,1 n*

Pe o sticlă de ceasornic se cântărește exact:

$$\frac{0{,}1 \text{ mol } [(COOH)_2 + 2\,H_2O]}{2} = \frac{0{,}1 \times 126{,}07}{2} = 6{,}303 \text{ g Acid oxalic cristalizat pro analysi.}$$

Se dizolvă în apă redistilată (reactiv 19) într'un balon cotit de 1000 cmc.

Se aduce la semn cu apă redistilată.

7. *Acid oxalic, soluție 0,01 n*

Se prepară prin diluarea acidului oxalic 0,1 *n* (reactiv 6):

Se ia cu o pipetă exact 100 cmc.

Se aduce într'un balon cotit de 1000 cmc.

Se aduce la semn cu apă redistilată (reactiv 19).

8. *Acid rozolic, soluție alcoolică 0,5%*

Se dizolvă 0,5 g acid rozolic în 100 cmc alcool etilic 50 vol. %.

9. *Acid sulfomolibdenic pentru determinarea fosfaților*

Se dizolvă 10 g molibdat de amoniu pro analysi în 250 cmc apă distilată.
Se adaugă în porțiuni și răcind 150 cmc acid sulfuric concentrat (dens = 1,84).

10. *Acid sulfuric, soluție 0,1 n.*

O soluție de acid sulfuric 0,1 *n* cuprinde:

$$\frac{1 \text{ mol } [H_2SO_4]}{2 \cdot 10} = \frac{98.086}{2 \cdot 10} = 4{,}904 \text{ g } H_2SO_4/\text{litru}$$

Se verifică — măsurând densitatea cu un areometru — concentrația acidului sulfuric concentrat disponibil.

Se caută în tabela 23 volumul necesar de acid sulfuric de această densitate. Astfel: dintr'un acid cu dens. 1,82 care conține 1639 g H_2SO_4 la litru va trebui:

$$\frac{4{,}904 \times 1000}{1639} = \text{aprox. } 3{,}0 \text{ cmc}$$

Se măsoară cu o pipetă gradată acest volum de acid concentrat.
Se dizolvă într'un litru de apă într'o sticlă cu dop șlefuit.
Se stabilește factorul titrând cu carbonat de sodiu 0,1 *n* (reactiv 27) în prezența metilorange-ului (reactiv 57) cu indicator.
Calculul factorului ca pentru reactivul 5.

11. *Acid sulfuric, soluție 1 : 3.*

Se toarnă cu precauțiune și agitând continuu 100 cmc acid sulfuric concentrat (dens. 1,82) în 300 cmc apă distilată.

12. *Acid sulfuric fumant, 20÷25% SO_3.*

Dacă acidul sulfuric fumant de care se dispune este mai concentrat se diluează cu acid sulfuric concentrat până ajunge la densitatea 1,90.

Dacă acidul sulfuric fumant disponibil este mai slab, se concentrează dizolvind în el la cald o cantitate de trioxid de sulf pentru a-i ridica densitatea până la 1,90.

13. *Agar nutritiv pentru determinarea numărului Coli.*

Se ia 1000 cmc apă.
Se adaugă 500 g carne slabă tocată.
Se ține la rece 24 ore amestecându-se des.
(In locul cărnii se poate întrebuința 25 g extract de carne).
Se adaugă 60 g Agar-Agar.
Se lasă peste noapte să se înmoaie.
Se fierbe două ore îngrijind să nu se ardă pe fund.
Se strecoară la cald printr'o cârpă deasă.
Se adaugă 20 g peptonă, 10 g clorură de sodiu (sare de bucătărie).
Se fierbe o oră.
Se neutralizează cu carbonat de sodiu 0,1 *n* (reactiv 27).
Se mai fierbe o oră.
Se strecoară la cald printr'o cârpă deasă.
Se aduce la un litru.
Se sterilizează în autoclava cu vapori.
Se adaugă 10 cmc carbonat de sodiu 0,1 *n*; 1 g taurocolat de sodiu.
Se încălzește 10 minute în vapori la 100° C.
Se adaugă 10 g lactoză, 5 cmc soluție saturată de fuxină în alcool și 25 cmc sulfit de sodiu, soluție 10%.
Se toarnă câte 15 cmc în eprubete mici acoperite cu dop de vată.

Scanned with OKEN Scanner

Se sterilizează în autoclavă.

Acest mediu nutritiv, roşu la cald, devine aproape incolor la rece. Se păstrează ferit de lumină. El poate fi păstrat atât timp cât nu apare, la rece, culoarea roşie.

14. *Amestec Eschka.*

Se amestecă intim două părţi magnezie calcinată (MgO) cu o parte carbonat de sodiu anhidru (Na_2CO_3).

15. *Amidon, soluţie 1%.*

Se freacă într'un mojar 1 g amidon solubil (Merck) cu 100 cmc apă distilată.

Se filtrează printr'un filtru cutat.

După răcire se adaugă, pentru mai bună conservare puţină iodură de mercur.

16. *Amidon în soluţie de iodură şi clorură de zinc (Iodzinkstärkelösung).*

Se freacă într'un mojar 4 g amidon solubil (Merck) cu puţină apă distilată.

Lichidul obţinut se toarnă cu încetul şi amestecând mereu într'o soluţie de 20 g clorură de zinc în 100 cmc apă.

Se fierbe până la solubilizarea amidonului.

Se adaugă următoarea soluţiune preparată proaspăt la cald: 10 cmc apă, 1 g pilitură de zinc, 2 g iod.

Se completează totul la 100 cmc cu apă distilată.

Se păstrează în sticle brune.

Reactivul trebue să îndeplinească următoarele condiţii:

a) Să fie incolor, slab opalescent.

b) 1 cmc reactiv diluat la 20 cmc cu apă distilată să nu se coloreze albastru prin adăugare de acid sulfuric diluat.

c) Să se coloreze albastru prin adăugarea unei picături de soluţie de iod.

17. *Amoniac, soluţie 10% NH_3.*

Se diluează 100 cmc amoniac conc. (dens. = 0,910) cu 100 cmc apă.

18. *Apă de brom, saturată.*

Se toarnă în apă o cantitate de brom astfel ca după saturare să mai rămână la fund un mic exces de brom.

19. *Apă redistilată.*

Se redistilează apa distilată obişnuită după ce i s'a adăugat permanganat de potasiu şi hidrat de bariu.

20. *Azotat de argint, 1 cmc titrează 1 mg clor.*

1000 cmc de soluţie trebue să conţină cantitatea de azotat de argint care să titreaze după reacţia:

$$Ag\,NO_3 + Na\,Cl = Ag\,Cl + Na\,NO_3,$$

1000 mg = 1 g de clor sub formă de cloruri:

$$\frac{1\ mol\ Ag\,NO_3}{1/2\ mol\ Cl_2} = \frac{169{,}89}{35{,}457} = 4{,}7914\ g$$ Azotat de argint, pro analysi

Se aduce într'un balon cotit de 1000 cmc.

Se umple până la semn cu apă distilată.

Pentru determinări precise se verifică concentraţia soluţiei de azotat de argint titrând în modul arătat la pag. 48 (operaţiile 2—7) 20 cmc dintr'o soluţie de clorură de sodiu care cuprinde 1 mg clor/cmc (2,5415 g NaCl crist. calcinată la litru).

21. *Azotat de bariu, soluție 10 °germ, după DIN 8106.*

Intr'o fiolă de sticlă se usucă o oră în etuvă la 100° C. aprox. 1 g azotat de bariu pro analysi.

Din azotatul de bariu astfel uscat se cântărește exact:

$$\frac{1 \text{ mol } Ba(NO_3)_2 \times 10 \times 10}{1 \text{ mol } CaO \times 1000} = \frac{261{,}38 \times 10 \times 10}{56{,}08 \times 1000} = 0{,}4662 \text{ g}$$

Se aduce într'un balon cotit de 1000 cmc.
Se adaugă apă distilată până la semn.
Se agită bine.
Se păstrează într'o sticlă de 1 litru cu dop șlefuit.

22. *Bicromat de potasiu, soluție 0,1 n.*

a) *Purificarea bicromatului:* 20 g bicromat de potasiu crist. pro analysi se dizolvă la cald în 60 cmc apă distilată.
Se filtrează la cald.
In timpul răcirii se agită pentru a se forma cristale mici.
Se separă și se usucă la trompa de vid cristalele obținute.
Se repetă dizolvarea, cristalizarea și separarea cristalelor.
Se usucă cristalele în aer.
Se pulverizează în mojar.
Se usucă timp de 3 ore în etuva încălzită la 130° C.
Se răcește în exicator.
Se păstrează într'o fiolă bine închisă.

b) *Prepararea soluției.* Din reacția (190) pag. 229 rezultă că soluția 0,1 *n* de bicromat de potasiu conține:

$$\frac{0{,}1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{0{,}1 \times 294{,}21}{6} = 4{,}9035 \text{ g bicromat de potasiu}$$

Se cântărește exact 4,9035 g bicromat de potasiu purificat.
Se aduce într'un balon cotit de 1000 cmc.
Se umple până la semn cu apă distilată.
Se agită până la dizolvare și omogenizare.

23. *Bicromat de potasiu, soluție pentru determinarea clorului.*

Se dizolvă 0,025 g bicromat de potasiu pro analysi în 50 cmc apă distilată.
Se adaugă 2 picături acid sulfuric conc.
Se aduce la 100 cmc cu apă distilată.

24. *Bicromat de potasiu pentru spălarea vaselor.*

Se dizolvă 100 g bicromat de potasiu în 900 cmc acid sulfuric de 80÷95%.

25. *Brucină, soluție în cloroform, după Haase.*

Se dizolvă 5 g brucină în 100 cmc cloroform.
Se păstrează în sticlă brună cu dop șlefuit.

26. *Carbonat de amoniu, soluție amoniacală.*

Se dizolvă 20 g carbonat de amoniu în 80 cmc apă distilată.
Se completează cu amoniac 10% (reactiv 17) până la 100 cmc.

27. *Carbonat de sodiu, soluție 0,1 n.*

Intr'o fiolă de cântărire se ia aprox. 10 g carbonat de sodiu anhidru pro analysi.
Fiola descoperită se ține — agitând din timp în timp — 2 ore la 180÷200 C. de preferință în blocul de aluminiu special pentru acest scop; blocul cu fiola este tot timpul acoperit cu o sticlă de ceasornic sau cu un capac de creuzet.

Scanned with OKEN Scanner

Se răceşte fiola în exicator.
Se cântăreşte fiola acoperită cu capacul ei.
Se varsă o cantitate de carbonat de sodiu apreciată la 5,3 g direct în gâtul unui balon cotit de 1000 cmc.
Se cântăreşte fiola cu restul carbonatului; prin diferenţă se determină precis cantitatea introdusă în balonul cotit.
Se umple balonul până la semn cu apă distilată.
Se agită bine până la dizolvarea completă a carbonatului de sodiu.
Dacă am introdus în balon *a* g carbonat de sodiu (greutatea moleculară = 106,00) factorul soluţiei preparate este:

$$f = \frac{2.10}{106}\, a = \frac{1}{5{,}3}\, a$$

Observaţie: Se va evita turnarea carbonatului din fiolă într'o pâlnie de unde să fie trecut în balon prin dizolvare cu apă distilată; carbonatul de sodiu anhidru formează cu apa o piatră tare care se dizolvă încet şi care astupă gâtul pâlniei.

28. *Carbonat de sodiu, soluţie 20%.*

Se dizolvă 540 g carbonat de sodiu crist. ($Na_2CO_3 + 10\,H_2O$) în 460 cmc apă distilată.

29. *Clorură de amoniu, soluţie 12,5%.*

Se dizolvă 100 g NH_4Cl p. anal. în 700 cmc apă distilată.

30. *Clorură de bariu, soluţie 0,1 n.*

Pe o sticlă de ceasornic se cântăreşte exact:

$$\frac{0{,}1 \text{ mol } (BaCl_2 + 2\,H_2O)}{2} = \frac{0{,}1 \times 244{,}30}{2} = 12{,}215 \text{ g clorură de bariu cristalizată pro analysi}$$

Se continuă ca la reactivul 21.

31. *Clorură de bariu, soluţie 12° germ, după Clark.*

Pe o sticlă de ceasornic se cântăreşte exact:

$$\frac{1 \text{ mol } (BaCl_2 + 2\,H_2O) \times 10 \times 12}{1 \text{ mol } CaO \times 1000} = \frac{244{,}30 \times 10 \times 12}{56{,}08 \times 1000} = 0{,}523 \text{ g clorură de bariu crist., pro analysi}$$

Se continuă ca la reactivul 21.

32. *Clorură de bariu, soluţie de 22° franc. duritate.*

Pe o sticlă de ceasornic se cântăreşte exact:

$$\frac{1 \text{ mol } (BaCl_2 + 2\,H_2O) \times 10 \times 22}{1 \text{ mol } CaCO_3 \times 1000} = \frac{244{,}30 \times 10 \times 22}{100{,}08 \times 1000} = 0{,}537 \text{ g clorură de bariu crist., pro analysi}$$

Se aduce într'un balon cotit de 1000 cmc.
Se adaugă apă distilată până la semn.
Se agită bine.
Se păstrează într'o sticlă de un litru cu dop şlefuit.

33. *Clorură de bariu, soluţie 10%.*

Se dizolvă 100 g clorură de bariu ($BaCl_2 + 2\,H_2O$) crist. p. anal. în 900 cmc apă.

34. *Clorură cuproasă, soluție amoniacală.*

Se prepară soluția: 200 g clorură cuproasă (Ca_2Cl_2).
250 g clorură de amoniu.
750 cmc apă.

Imediat înainte de întrebuințare se amestecă această soluție cu amoniac în proporția: 3 vol. soluție de clorură cuproasă.
1 vol. amoniac concentrat (dens. 0,910).

Soluția se ferește pe cât posibil de contactul cu aerul și se păstrează în sticle bine închise cu dop de plută sau de cauciuc. In dop se înfige o tablă sau o sită de cupru care pătrunde în lichid.

35. *Clorură manganoasă, soluție pentru determinarea oxigenului după Winkler.*

Se dizolvă 80 g clorură mangancasă ($MnCl_2 + 4\ H_2O$) liberă de fier în 100 cmc apă distilată și fiartă.

Soluția nu trebue să depună iod în cantități apreciabile dacă se toarnă într'o soluție de iodură de potasiu.

36. *Cromat de potasiu, soluție 10%.*

Se dizolvă 10 g cromat de potasiu (liber de clor) p. anal. în 90 cmc apă distilată.

37. *Fenolftaleină soluție alcoolică 0,375% după DIN 8106.*

Se dizolvă 3,75 g fenolftaleină în 1 litru alcool metilic.

38. *Fenolftaleină, soluție alcoolică 1%.*

Se dizolvă 1 g fenolftaleină în 100 cmc alcool etilic 69÷78 vol. %.

39. *Fosfat de amoniu, soluție 10%.*

Se dizolvă 100 g fosfat secundar de amoniu [$(NH_4)_2\ HPO_4$] pro analysi în 900 cmc apă.

40. *Gelatină nutritivă.*

Se ia 900 cmc apă în care se adaugă 300 g carne slabă, tocată.
Se ține la rece 24 ore amestecându-se des.
(In locul cărnii se poate întrebuința 10 g extract de carne).
Se adaugă 10 g peptonă Witte;
5 g clorură de sodiu (sare de bucătărie).
Se încălzește 30 minute în oala cu vapori.
Se lasă să se răcească.
Se strecoară.
Se adaugă 100 g gelatină albă.
Se lasă să se înmoaie câteva ore.
Se încălzește 30 minute în oala cu vapori pentru dizolvarea gelatinei.
Se adaugă 30 cmc hidrat de sodiu 0,1 *n* (reactiv 47).
Se neutralizează tot cu hidrat de sodiu 0,1 *n* până la reacție neutră față de hârtia de turnesol.
Se încălzește în cala cu vapori încă 15 minute.
Se verifică reacțiunea neutră cu hârtie de turnesol.
Se adaugă 1,5 g carbonat de sodiu crist.
Se încălzește în vapori 30 minute.
Se strecoară printr'o cârpă deasă.

Cu această gelatină se umple, în cantități de câte 10 cmc, eprubete sterilizate, care se astupă cu dopuri de vată și apoi cu hârtie. Se sterilizează prin încălzire timp de 15÷20 minute în vapori.

Acest mediu nutritiv cu gelatină trebue să fie clar, gălbui, solid la 26 °C, lichid peste 30 °C, alcalin față de turnesol și slab acid față de fenolftaleină.

Scanned with OKEN Scanner

41. *Hidrat de bariu, soluție 0,1 n.*

Se cântărește aprox.:

$$\frac{0{,}1 \text{ mol } [Ba(OH)_2 + 8\ H_2O]}{2} = \frac{0{,}1 \times 315{,}5}{2} = 15{,}8 \text{ g hidrat de bariu p. anal}$$

Se dizolvă în 1000 cmc apă distilată.
Se filtrează.
Se stabilește și se calculează factorul ca la reactivul 47.

42. *Hidrat de calciu, soluție saturată.*

Se ia 3÷4 g var nestins (CaO) într'o capsulă.
Se stropește cu puțină apă.
Se așteaptă ca varul să se pulverizeze complet.
Se trece această pulbere într'o sticlă cu 2 litri de apă.
Se agită bine.
Se filtrează printr'un filtru cutat.

Se stabilește concentrația în $Ca(OH)_2$ titrând 20 cmc din această soluție cu acid clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5) în prezența fenolftaleinei (reactiv 38) ca indicator. Presupunând că am titrat cu *a* cmc acid clorhidric 0,1 *n*, soluția conține:

$$\frac{0{,}1 \text{ mol CaO}}{2} \cdot \frac{a}{20} = \frac{5{,}6}{2} \cdot \frac{a}{20} = 0{,}14\ a \text{ g CaO/litru}$$

sau

$$\frac{0{,}1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{2} \cdot \frac{a}{20} = \frac{7{,}4}{2} \cdot \frac{a}{20} = 0{,}185\ a \text{ g } Ca(OH)_2\text{/litru}$$

43. *Hidrat de potasiu, soluție 0,1 n.*

Se cântărește aprox.

0,1 mol KOH = 0,1 × 5,61 g KOH pro analysi

Se continuă ca la prepararea reactivului 47.

44. *Hidrat de potasiu, soluție alcoolică 5%.*

Se dizolvă 5 g KOH în 100 cmc alcool.

45. *Hidrat de potasiu, soluție 33%.*

Se dizolvă 500 g hidrat de potasiu în 1 litru de apă.
Se păstrează într'o sticlă astupată cu dop de plută sau de cauciuc (nu de sticlă).

46. *Hidrat de sodiu, soluție normală.*

Se cântărește aprox.:

1 mol Na OH = 40 g Na OH pro analysi

Se continuă ca la prepararea hidratului de sodiu 0,1 *n.* (reactiv 47).

Stabilirea factorului se execută titrând în 5 cmc hidrat de sodiu normal cu acid clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5) în prezența fenolftaleinei (reactiv 38) ca indicator.

Factorul soluției este dat de:

$$a.f_a = 10\ b.f_b$$

în care:

f_a = factorul acidului clorhidric 0,1 *n*
a cmc = acid clorhidric cu care s'a titrat.
f_b = factorul soluției normale de hidrat de sodiu
b cmc = soluție normală de hidrat de sodiu în care s'a titrat.

Scanned with OKEN Scanner

47. *Hidrat de sodiu, soluție 0,1 n.*

Se cântărește aprox.:

0,1 mol Na OH = 0,1 × 40,0 = 4,0 g Na OH pro analysi

Se spală cu puțină apă distilată pentru a îndepărta carbonatul care se formează pe suprafața hidratului.
Se aduce hidratul într'o sticlă de un litru cu dop de cauciuc.
Se adaugă 1000 cmc apă distilată.
Se agită bine.
Stabilirea factorului se face titrând cu acid clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5) în prezența fenolftaleinei (reactiv 38) ca indicator.
Factorul soluției este dat de:

$$a.f_a = b.f_b$$

în care:

f_a = factorul acidului clorhidric 0,1 *n*
a cmc = acid clorhidric cu care s'a titrat
b cmc = hidrat de sodiu în care s'a titrat.
f_b = factorul soluției de hidrat de sodiu 0,1 *n*.

48. *Hidrat de sodiu, soluție 0,05 n.*

Se cântărește aprox.:

0,05 mol Na OH × 0,05 = 40,0 = 2,0 g Na OH pro analysi

Se procedează mai departe ca la reactivul 47.
Factorul soluției este dat de:

$$a.f_a = 2\,b.f_b$$

în care notațiile au semnificațiile dela reactivul 47.
Hidratul de sodiu 0,05 *n* se mai poate obține prin diluarea hidratului de sodiu 0,1 *n* (reactiv 47) la dublu cu apă distilată. Se ia cu pipeta 500 cmc din reactivul 47 într'un balon cotit de 1000 cmc și se umple cu apă distilată până la semn.

49. *Hidrat de sodiu, soluție 0,01 n.*

Se măsoară cu o pipeta 100 cmc hidrat de sodiu 0,1 *n* (reactiv 47).
Se aduce într'un balon cotit de 1000 cmc.
Se umple balonul, până la semn cu apă distilată.
Se agită bine.
Se păstrează într'o sticlă cu dop de cauciuc.

50. *Hidrat de sodiu, soluție 33% + iodură de potasiu 10%.*

Se dizolvă 33 g Na OH în 67 cmc apă distilată.
Se adaugă 10 g iodură de potasiu pro analysi.
Se păstrează în sticlă cu dop de cauciuc.

51. *Hidrosulfit de sodiu.*

Se amestecă: 500 g hidrosulfit de sodiu ($Na_2S_2O_4$)
250 cmc apă
40 cmc hidrat de potasiu 500 g KOH 700 cmc apă
sau:
10 g hidrosulfit de sodiu ($Na_2S_2O_4$)
50 cmc apă
50 cmc hidrat de sodiu 10%.
Se va feri pe cât posibil de contactul cu aerul.

Scanned with OKEN Scanner

52. *Indol, soluţie alcoolică.*

Se dizolvă 0,02 g Indol în 150 cm alcool etilic de 95°.

53. *Iod, soluţie aprox. 0,1 n, în iodură de potasiu.*

Se cântăreşte aprox 12,7 g iod.
Se dizolvă în 1000 cmc apă distilată care conţine 10 g iodură de potasiu crist.

54. *Lackmus (Turnesol), soluţie 1%.*

Se dizolvă 1 g Azolitmin în 100 cmc apă distilată slab alcalinizată.
Se neutralizează cu acid până la violet.

55. *Lactoză nutritivă şi extras biliar (Galle) pentru determinarea titrului Coli.*

Soluţiunea I:

Se ia 1000 cmc apă.
Se adaugă 500 g carne slabă tocată.
Se ţine la rece 24 ore amestecându-se des.
(In locul cărnii se poate întrebuinţa 25 g extract de carne).
Se fierbe o oră.
Se adaugă 3 g taurocolat de sodiu.
Se strecoară printr'o cârpă deasă.
Se adaugă 50 g peptonă Witte.
Se fierbe 30 minute.
Se adaugă 25 g clorură de sodiu.
Se neutralizează cu carbonat de sodiu 0,1 *n* (reactiv 27) faţă de hârtia de turnesol (Lakmus).
Se adaugă apoi încă 4 cmc carbonat de sodiu 0,1 *n*.
Se răceşte la 40°C.
Se adaugă: 1 g trypsină
5 cmc cloroform
1 cmc toluol.

Se aduce totul la 500 cmc într'o sticlă cu dop şlefuit.
Se lasă să digereze 36 ore la 37°C agitând des.
Se strecoară.
Se sterilizează.

Soluţiunea II:

Se ia: 600 cmc soluţie saturată de turnesol (Lakmus)
75 g lactoză
25 g clorură de sodiu (sare de bucătărie).

Se fierbe 15 minute.
Se strecoară.
Se neutralizează cu carbonat de sodiu 0,1 *n* (reactiv 27).
Pentru întrebuinţare se amestecă: Soluţie I . . . 5 părţi
Soluţie II . . . 6 părţi.

56. *Lesie: Hidrat de sodiu + Carbonat de sodiu, soluţie 0,1 n.*

Această soluţie trebue să conţină în echivalenţi de trei ori mai mult carbonat de sodiu decât hidrat de sodiu.
Se cântăreşte deci:

$$\frac{3}{4} \times \frac{0{,}1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2} = \frac{3}{4} \cdot \frac{0{,}1 \times 106{,}00}{2} = 4{,}0 \text{ g } Na_2CO_3 \text{ anhidru pro analysi}$$

$$\frac{1}{4} \times 0{,}1 \text{ mol Na OH} = \frac{1}{4} \times 0{,}1 \times 40 = 1{,}0 \text{ g Na OH pro analysi}$$

Se aduc aceste substanţe într'o sticlă de un litru cu dop şlefuit.
Se adaugă 1000 cmc apă distilată.
Se agită bine.

Stabilirea factorului se face prin titrare cu acid clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5) în prezenţa acidului rozolic (reactiv 8) ca indicator dacă reactivul serveşte pentru determinarea durităţii după metoda Legler-Thiele sau a metilorange-ului (reactiv 27) dacă se lucrează după metoda Warta-Pfeifer.

Titrarea (în 20 cmc reactiv diluaţi la 200 cmc cu apă distilată) se face exact în condiţiunile în care se determină duritatea în apă după metodele respective (operaţiile 1—3 dela pag. 37).

Factorul soluţiei este:

$$20 f_b = 1{,}1\ a.f_a$$

în care notaţiile au semnificaţiunile dela reactivul 47.

Coeficientul 1,1 este factorul care ţine seamă de luarea unei părţi alicote (200 cmc) din 220 cmc soluţie.

57. *Metilorange, soluţie 0,1%.*

Se dizolvă 1 g metilorange în 1 litru apă distilată.

58. *Ortotolidină, soluţie 0,1 %.*

Se dizolvă la fierbere: 900 cmc apă distilată
100 cmc acid clorhidric (dens. 1,19)
1 g ortotolidină [1]).

Se fierbe câteva minute.
După răcire se completează la 1000 cmc.

59. *Oxalat de amoniu, soluţie 4%.*

Se dizolvă 40 g oxalat de amoniu crist. p. anal., în 1 litru apă distilată.

60. *Oxalat de potasiu, soluţie 20%.*

Se dizolvă 100 g oxalat de potasiu pro analysi în 400 cmc apă distilată.

61. *Palmitat de potasiu, soluţie 0,1 n, după Blacher.*

Intr'un balon cotit de 1000 cmc se dizolvă:
30,3 g palmitat de potasiu pur în
600 cmc alcool de 98% şi se adaugă
300 cmc glicerină şi
2 cmc fenolftaleină (reactiv 38).
Se agită pentru dizolvare completă.
Se lasă în repaus 24 ore la 30°÷40°C.
Se aduce la 1000 cmc cu alcool de 98%.
Se neutralizează cu soluţie de hidrat de potasiu (reactiv 47) până când soluţia se colorează din cauza fenolftaleinei în roşu deschis.
Stabilirea titrului se face cu clorură de bariu, soluţie 0,1 *n* (reactiv 30).
Se ia cu o pipetă 10 cmc din reactivul 30.
Se adaugă 2÷3 picături de fenolftaleină (reactiv 38).
Se neutralizează cu o soluţie alcoolică diluată de hidrat de potasiu până când apare culoarea roşu slab a fenolftaleinei.
Factorul soluţiei este:

$$f = 10/a$$

în care a este numărul de cmc soluţie de săpun cu care am titrat soluţia de clorură de bariu.

---

[1]) Să nu se confunde cu ortotoluidina.

62. *Pentoxid de iod: suspensie în acid sulfuric fumant.*

Se freacă într'un mojar, în porţiuni mici:

25 g pentoxid de iod (I_2O_5) pulverizat cu

100 ÷ 150 g acid sulfuric fumant (cu 10% SO_3) până când se formează o suspensiune fină şi omogenă.

Se adaugă încă 120 g acid sulfuric fumant.

Se toarnă într'o sticlă cu dop şlefuit.

Se agită cu maşina câteva ore.

Când suspensia este bine făcută, depunerea se face încet şi la agitare uşoară precipitatul trece iarăşi în stare de suspensie.

63. *Permanganat de potasiu, soluţie 0,1 n.*

Reacţiunea de oxidare a permanganatului de potasiu în soluţie acidă este:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5/2\,O_2 \qquad (186)$$

Se vede că două molecule de permanganat de potasiu pun în libertate 5/2 molecule = 10 echivalenţi de oxigen.

Se cântăreşte pe o sticlă de ceasornic:

$$\frac{0{,}1 \times 2 \text{ mol } KMnO_4}{10} = \frac{0{,}1 \times 2 \times 158{,}03}{10} = 3{,}160 \text{ g permanganat de potasiu pro analysi.}$$

Se diluează cu 1000 cmc apă distilată într'o sticlă cu dop şlefuit.

Stabilirea factorului, cu ajutorul acidului oxalic 0,1 *n* (reactiv 6) se face în modul descris la analiza apei (pag. 46 operaţiunile 7—8).

64. *Permanganat de potasiu, soluţie 0,01 n.*

Se prepară prin diluarea permanganatului de potasiu 0,1 *n*:

Se ia cu o pipetă 100 cmc din reactivul 62.

Se adaugă 900 cmc apă distilată.

Stabilirea factorului, cu ajutorul acidului oxalic 0,01 *n* (reactiv 7) se face în modul descris la analiza apei (pag. 46 operaţiunile 7—8).

65. *Pirogalol, soluţie alcalină.*

Se prepară următoarele soluţii:

Soluţia I: Se dizolvă 25 g pirogalol în
75 cmc apă.

Soluţia II: Se dizolvă 500 g hidrat de potasiu în
300 cmc apă.

Inainte de întrebuinţare se amestecă soluţiile în proporţia:

1 vol soluţie I
5 vol soluţie II.

Având în vedere că soluţia alcalină de pirogalol se oxidează în contact cu aerul şi deci devine improprie pentru determinarea oxigenului prin absorbţie, se vor întrebuinţa toate mijloacele pentru a o feri de contactul prea îndelungat cu aerul: se va prepara în cantităţi mici, se va turna repede în pipetele de absorbţie, etc.

Soluţiile alcaline se păstrează în sticle astupate cu dopuri de cauciuc sau de plută (nu de sticlă).

66. *Reactiv Nessler.*

Se dizolvă 50 g iodură de potasiu în
50 cmc apă fierbinte.

Scanned with OKEN Scanner

Se adaugă o soluție concentrată și fierbinte de clorură mercurică (25 g dizolvată în apă fierbinte) până când precipitatul format nu se mai dizolvă.
Se răcește.
Se filtrează.
După răcire se adaugă în filtrat:
o soluție formată din: 150 g hidrat de sodiu
300 cmc apă distilată
apă distilată pentru a aduce tot amestecul la 1000 cmc
5 cmc soluție conc. de clorură mercurică.
Se lasă câteva zile într'o sticlă brună astupată cu dop de cauciuc sau plută parafinată, să se depună.
Se decantează.
Se păstrează în sticle bine astupate cu dop de cauciuc.

67. *Rodanură (sulfocianură) de potasiu, soluție 40%.*

Se dizolvă 200 g rodanură de potasiu în 300 cmc apă distilată.

68. *Roșu de Congo, soluție 0,1%.*

Se dizolvă 1 g roșu de Congo în 100 cmc apă distilată.

69. *Roșu de metil, soluție alcoolică 0,1%.*

Se dizolvă 0,1 g roșu de metil în 100 cmc alcool etilic 60 vol %.

70. *Sare Seignette, soluție 50%.*

Se dizolvă 50 g sare Seignette (tartrat dublu de sodiu și de potasiu) crist. în 100 cmc apă.
Se adaugă 5 cmc reactiv Nessler (reactiv 66).
Se păstrează la întuneric.

71. *Sare Seignette, soluție 50% după DIN 8106.*

Se dizolvă 100 g tartrat dublu de sodiu și potasiu (sare Seignette) în 200 cmc apă distilată.
Se lasă să se depună câteva zile.
Se neutralizează față de fenolftaleină.
Se filtrează prin vată de sticlă.
Se păstrează în sticle bune cu dop șlefuit.
Se păstrează mai bine dacă se adaugă 3 g mercur.
Se va întrebuința numai dacă soluția este clară.

72. *Soluție etalon de fier (feric), 1 cmc conține 0,1 mg Fer.*

Pe o sticlă de ceasornic se cântărește exact: 0,1000 g fer metalic pro analysi (Klavierdraht).
Se dizolvă în 20 cmc acid clorhidric 25% (obținut din 14 cmc acidul concentrat de 1,19 și 6 cmc apă distilată).
Se adaugă 10 cmc apă oxigenată 3%.
Se fierbe.
Se diluează cu apă distilată la 1000 cmc într'un balon cotit.

73. *Soluție pentru platinare.*

Se dizolvă 1 g clorură de platină în
100 cmc apă distilată.
Se adaugă o urmă de acetat de plumb.

74. *Soluție de săpun, 22° franc după Boutron-Boudet.*

Se dizolvă 50 g spăun alb de Marsilia în
400 cmc alcool etilic de 90°.

Se filtrează.
Se adaugă 250 cmc apă distilată.
Stabilirea titrului se face prin titrare în condiţiunile arătate la analiza apei după această metodă (operaţiile 1—3 dela pag. 33) cu o soluţie de clorură de bariu de 22° franc duritate (reactiv 32).
Dacă soluţia de săpun este mai concentrată (titrarea este terminată înainte de a adăuga din biureta titrimetrică toată cantitatea de soluţie de săpun corespunzătoare la 22° franc), se diluează cu alcool etilic de 90° sau, mai puţin recomandabil, se stabileşte un factor după formula:

$$f = \frac{22}{X}$$

X fiind numărul de °franc. de soluţie de săpun adăugat pentru formarea spumei reglementare.
Dacă soluţia de săpun se tulbură, se poate clarifica prin încălzirea sticlei în apă caldă de 30÷40° C.

75. *Soluţie de săpun Boutron-Boudet (după DIN 8106).*

a) *Prepararea săpunului de plumb.*

Intr'un vas de doi litri se încălzeşte la foc direct amestecând continuu:

100 g ulei de masline
40 g oxid de plumb (*PbO*)

până când întreaga massă devine moale.
Se adaugă 72 g. ceruză (alb de plumb) fin pulverizată şi proaspăt cernută.
Se continuă încălzirea adăugând destulă apă distilată pentru a evita lipirea de fund şi arderea uleiului şi agitând continuu până la formarea săpunului insolubil de plumb.

b) *Prepararea săpunului de potasiu.*

Intr'o capsulă se înmoaie pe o baie de apă 150 gr de săpun de plumb preparat ca mai sus.
Se adaugă 40 g carbonat de potasiu.
Se amestecă până la omogenizarea massei.
Se extrage cu alcool de 90%.
Se lasă să se depună.
Se filtrează lichidul.
Se distilă alcoolul.
Se usucă săpunul pe baia de apă până la evaporarea completă a apei.

c) *Prepararea şi etalonarea soluţiei de săpun.*

Se dizolvă 10 g săpun de potasiu în 260 g metanol diluat (56 vol %).
Se filtrează.
Se titrează cu această soluţie în modul arătat la pag. 33 40 cmc azotat de bariu (reactiv 21) de 10° germ.
Dacă soluţia de săpun este mai concentrată, se diluează cu metanol diluat (56 vol %).

76. *Soluţie de săpun 12° germ, după Clark.*

Se dizolvă: 20 g săpun de potasiu (sau de Marsilia) în
600 cmc alcool de 90°.
Se filtrează.
Se adaugă 400 cmc apă distilată.
Stabilirea titrului se face cu soluţia de clorură de bariu de 12° germ (reactivul 31).

Scanned with OKEN Scanner

Titrarea se execută exact ca la analiza apei (pag. 34), 100 cmc din reactivul 31 trebuind să dea spuma prescrisă cu 45 cmc soluţie de săpun.

Cum soluţia de săpun este de obiceiu mai concentrată se diluează cu apă distilată.

77. *Soluţie Veibel*, $P_H = 2{,}04$.

Se amestecă: 1000 cmc acid clorhidric 0,01 *n*
6,71 g clorură de potasiu pro analysi.

Acidul clorhidric 0,01 *n* se prepară diluând cu apă distilată, într'un balon cotit, 100 cmc acid clorhidric 0,1 *n* (reactiv 5) la 1000 cmc.

78. *Sulfat de cupru, soluţie pentru determinarea clorului.*

Se dizolvă 1,5 g sulfat de cupru Cu SO_4, 5 H_2O pro analysi în 50 cmc apă distilată.
Se adaugă 1 cmc acid sulfuric conc.
Se aduce la 100 cmc cu apă distilată.

79. *Suspensiune de silice, 1000⁰ tulburitate.*

Se freacă într'un mojar de agat aprox. 3 g Kieselgur Merck.
Se cerne printr'o sită cât mai deasă (Nr. 100 vezi tabela 31).
Se fierbe cu acid clorhidric diluat.
Se lasă să se evaporeze până la uscare.
Se adaugă apă fierbinte.
Se filtrează.
Se spală.
Se usucă.
Se pulverizează şi se cerne din nou.
Se face o suspensiune în doi litri apă distilată.
Se lasă câteva ore în repaus pentru depunerea grăunţelor mari.
Se decantează suspensia fină.
Se stabileşte concentraţia evaporând 100 cmc suspensie într'o capsulă de sticlă (ca la determinarea rezidiului fix în apă (pag. 27).
Se adaugă apă pentru a ajunge la concentraţia de 1000 mg SiO_2 în 1000 cmc suspensie.

80. *Tiosulfat de sodiu, soluţie 0,1 n.*

Tiosulfatul de sodiu reacţionează iodometric, după ecuaţia:

$$2\,Na_2S_2O_3 + I_2 = 2\,NaI + Na_2S_4O_6 \qquad (187)$$

Două molecule de tiosulfat de sodiu reacţionează cu doi echivalenţi de iod.
Se cântăreşte aproximativ:

0,1 mol ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) = 0,1 × 248,19 = aprox. 25 g tiosulfat de sodiu crist. pro analysi.

Se dizolvă în 1000 cmc apă distilată.

Stabilirea factorului. Soluţia de tiosulfat îşi schimbă factorul atât timp cât se găseşte în contact cu acidul carbonic:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,H_2CO_3 = 2\,NaHCO_3 + H_2S_2O_3 \qquad (188)$$

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S \qquad (189)$$

Din această cauză se recomandă ca factorul exact al soluţiei să fie stabilit după 10÷15 zile dela preparare, când devine constant:

Se ia 20 cmc bicromat de potasiu 0,1 *n* (reactiv 22).
Se adaugă 1,2 g iodură de potasiu crist., pro analysi
80 cmc apă distilată
10 cmc acid clorhidric (dens = 1,19).

Se agită: bicromatul de potasiu eliberează iodul din iodura de potasiu după reacţia:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,KI + 14\,HCl = 8\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 3\,I_2 \qquad (190)$$

Se lasă în repaus două minute.
Se titrează iodul depus cu soluţia de tiosulfat (după ecuaţia 187).
Către sfârşitul titrării când culoarea lichidului devine slab gălbuie se adaugă aprox. 2 cmc soluţie de amidon (reactiv 15) cu care lichidul se colorează în albastru.
Se continuă titrarea până la decolorarea soluţiei.
Factorul soluţiei este:

$$f = \frac{20}{a}$$

unde *a* este numărul de cmc de tiosulfat care au fost necesari pentru titrare.

TABELE

TABELA 19. — GREUTĂŢI ATOMICE 1940 *)

Elementul	Simbol	Nr. atomic	Greutatea atomică	Elementul	Simbol	Nr. atomic	Greutatea atomică
Aluminiu	Al	13	26,97	Mercur	Hg	80	200,61
Argint	Ag	47	107,880	Molibden	Mo	42	95,95
Argon	A	18	39,944	Neodym	Nd	60	144,27
Arsenic	As	33	74,91	Neon	Ne	10	20,183
Aur	Au	79	197,2	Nichel	Ni	28	58,69
Azot	N	7	14,008	Osmiu	Os	76	190,2
Bariu	Ba	56	137,36	Oxigen	O	8	**16,0000**
Beriliu	Be	4	9,02	Paladiu	Pd	46	106,7
Bismut	Bi	83	209,00	Platină	Pt	78	195,23
Bor	B	5	10,82	Plumb	Pb	82	207,21
Brom	Br	35	79,916	Potasiu	K	19	39,096
Cadmiu	Cd	48	112,41	Praseodym	Pr	59	140,92
Calciu	Co	20	40,08	Protactiniu	Pa	91	231,00
Carbon	C	6	12,010	Radiu	Ra	88	226,05
Ceriu	Ce	58	140,13	Radon	Rn	88	222
Cesiu	Cs	55	132,91	Reniu	Re	75	186,31
Clor	Cl	17	35,457	Rhodiu	Rh	45	102,91
Crom	Cr	24	52,01	Rubidiu	Rb	37	85,48
Cobalt	Co	27	58,94	Rutheniu	Ru	44	101,7
Columbiu	Cb	41	92,91	Samariu	Sm	62	150,43
Cupru	Cu	29	63,57	Scandiu	Sc	21	45,10
Dysprosiu	Dy	66	162,46	Seleniu	Se	34	78,96
Erbiu	Er	68	167,2	Siliciu	Si	14	28,06
Europiu	Eu	63	152,0	Sodiu (Natriu)	Na	11	22,997
Fer	Fe	26	55,85	Staniu	Sn	50	118,70
Flor	F	9	19,00	Stibiu (Antimoniu)	Sb	51	121,76
Fosfor	P	15	30,98	Stronţiu	Sr	38	87,63
Gadoliniu	Gd	64	156,9	Sulf	S	16	32,06
Galiu	Ga	31	69,72	Tantal	Ta	73	180,88
Germaniu	Ge	32	72,60	Telur	Te	52	127,61
Hafniu	Hf	72	178,6	Terbiu	Tb	65	159,2
Heliu	He	2	4,003	Thaliu	Tl	81	204,39
Hidrogen	H	1	1,0080	Thoriu	Th	90	232,12
Holmiu	Ho	67	163,5	Thuliu	Tu	69	169,4
Indiu	In	49	114,76	Titan	Ti	22	47,90
Iod	I	53	126,92	Uraniu	U	92	238,07
Iridiu	Ir	77	193,1	Vanadiu	V	23	50,95
Kripton	Kr	36	83,7	Wolfram (Tungsten)	W	74	183,92
Lantan	La	57	138,92	Xenon	Xe	54	131,3
Litiu	Li	3	6,940	Ytterbiu	Yb	70	173,04
Lutetiu	Lu	71	174,99	Yttriu	Y	39	88,92
Magneziu	Mg	12	24,32	Zinc	Zn	30	65,38
Mangan	Mn	25	54,93	Zircon	Zr	40	91,22

*) După raportul pe 1940 al Comitetului Internaţional pentru greutăţi atomice.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 20. — TRANSFORMAREA GRADELOR BAUMÉ RAȚIONALE ($n_{15°}$ °Bé) IN DENSITATE ($d_{15°}$)

°Bé raționale $n_{15°}$	$d_{15°}$		°Bé raționale $n_{15°}$	$d_{15°}$	
	Lichide grele	Lichide ușoare		Lichide grele	Lichide ușoare
1	1,006		31	1,273	0,8735
2	1,013		32	1,284	0,8683
3	1,020		33	1,295	0,8631
4	1,028		34	1,307	0,8580
5	1,035		35	1,319	0,8530
6	1,042		36	1,331	0,8481
7	1,050		37	1,344	0,8432
8	1,058		38	1,356	0,8383
9	1,066		39	1,369	0,8335
10	1,074	0,9991	40	1,382	0,8288
11	1,082	0,9922	41	1,396	0,8241
12	1,090	0,9857	42	1,409	0,8195
13	1,098	0,9790	43	1,423	0,8149
14	1,106	0,9725	44	1,437	0,8104
15	1,115	0,9661	45	1,452	0,8059
16	1,124	0,9597	46	1,467	0,8015
17	1,133	0,9534	47	1,482	0,7971
18	1,142	0,9472	48	1,497	0,7928
19	1,151	0,9411	49	1,513	0,7885
20	1,160	0,9351	50	1,529	0,7842
21	1,169	0,9291	51	1,545	0,7800
22	1,179	0,9232	52	1,562	0,7759
23	1,189	0,9174	53	1,579	0,7718
24	1,199	0,9117	54	1,597	0,7677
25	1,209	0,9060	55	1,615	0,7637
26	1,219	0,9004	56	1,633	0,7597
27	1,229	0,8949	57	1,652	0,7558
28	1,240	0,8894	58	1,671	0,7519
29	1,250	0,8841	59	1,690	0,7480
30	1,261	0,8787	60	1,710	0,7442
			61	1,731	
			62	1,752	
			63	1,773	
			64	1,795	
			65	1,818	
			66	1,841	

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 21. — DENSITATEA SOLUȚIILOR DE AMONIAC
(Lunge și Wiernik)

Dens. $\frac{15°}{15°}$	Conținut NH_3		Corecția densit. pentru ± 1°	Dens. $\frac{15°}{15°}$	Conținut NH_3		Corecția densit. pentru ± 1°
	%	g/litru			%	g/litru	
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,8	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,0	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 22. — DENSITATEA SOLUȚIILOR DE ACID CLORHIDRIC

Extras din tabelele Lunge

Dens. $\frac{15°}{4°}$	°Bé	Conținut HCl		Dens. $\frac{15°}{4°}$	°Bé	Conținut HCl	
		%	g/litru			%	g/litru
1,000	0,0	0,16	1	1,110	14,3	21,92	243
1,005	0,7	1,15	12	1,115	14,9	22,86	255
1,010	1,4	2,14	22	1,120	15,5	23,83	267
1,015	2,1	3,12	32	1,125	16,0	24,78	278
1,020	2,8	4,13	42	1,130	16,6	25,75	291
1,025	3,5	5,15	53	1,135	17,2	26,70	303
1,030	4,2	6,15	64	1,140	17,7	27,66	315
1,035	4,9	7,15	74	1,145	18,3	28,61	328
1,040	5,6	8,16	85	1,150	18,8	29,57	340
1,045	6,2	9,16	96	1,155	19,4	30,55	353
1,050	6,9	10,17	107	1,160	19,9	31,52	366
1,055	7,5	11,18	118	1,165	20,4	32,49	379
1,060	8,2	12,19	129	1,170	21,0	33,46	392
1,065	8,8	13,19	141	1,175	21,5	34,42	404
1,070	9,4	14,17	152	1,180	22,0	35,39	418
1,075	10,1	15,16	163	1,185	22,5	36,31	430
1,080	10,7	16,15	174	1,190	23,0	37,23	443
1,085	11,3	17,13	186	1,195	23,6	38,16	456
1,090	11,9	18,11	197	1,200	24,0	39,11	460
1,095	12,5	19,06	209				
1,100	31,1	20,01	220				
1,105	13,7	20,97	232				

TABELA 23. — DENSITATEA SOLUȚIILOR DE ACID SULFURIC

Extras din tabelele Lunge

Dens. $\frac{15°}{4°}$	°Bé	Conținut H_2SO_4		Dens. $\frac{15°}{4°}$	°Bé	Conținut H_2SO_4	
		%	g/litru			%	g/litru
1,000	0	0,09	1	1,430	43,3	53,11	759
1,010	1,4	1,57	16	1,440	44,1	54,07	770
1,020	2,8	3,03	31	1,450	44,8	55,03	798
1,030	4,2	4,49	46	1,460	45,5	55,97	817
1,040	5,6	5,96	62	1,470	46,1	56,90	837
1,050	6,9	7,37	77	1,480	46,8	57,83	856
1,060	8,2	8,77	93	1,490	47,4	58,74	876
1,070	9,4	10,19	109	1,500	48,1	59,70	896
1,080	10,7	11,60	125	1,510	48,7	60,65	916
1,090	11,9	12,99	142	1,520	49,4	61,59	936
1,100	13,1	14,35	158	1,530	50,0	62,53	957
1,110	14,3	15,71	175	1,540	50,6	63,43	977
1,120	15,5	17,01	191	1,550	51,2	64,26	996
1,130	16,6	18,31	207	1,560	51,8	65,20	1017
1,140	17,7	19,61	223	1,570	52,4	66,09	1038
1,150	18,8	20,91	239	1,580	53,0	66,95	1058
1,160	19,9	22,19	257	1,590	53,6	67,83	1078
1,170	21,0	23,47	275	1,600	54,1	68,70	1099
1,180	22,0	24,76	292	1,610	54,7	69,56	1120
1,190	23,0	26,04	310	1,620	55,2	70,42	1141
1,200	24,1	27,32	328	1,630	55,8	71,27	1162
1,210	25,0	28,58	346	1,640	56,3	72,12	1182
1,220	26,0	29,84	364	1,650	56,9	72,96	1204
1,230	27,0	31,11	382	1,660	57,4	73,81	1225
1,240	28,0	32,28	400	1,670	57,9	74,66	1246
1,250	28,9	33,43	418	1,680	58,4	75,50	1268
1,260	29,8	34,57	435	1,690	58,9	76,38	1289
1,270	30,7	35,71	454	1,700	59,4	77,17	1312
1,280	31,6	36,87	472	1,710	59,9	78,04	1334
1,290	32,4	38,03	490	1,720	60,4	78,92	1357
1,300	33,3	39,19	510	1,730	60,9	79,80	1381
1,310	34,2	40,35	529	1,740	61,4	80,68	1404
1,320	35,0	41,50	548	1,750	61,8	81,56	1427
1,330	35,8	42,66	567	1,760	62,3	82,44	1451
1,340	36,6	43,74	586	1,770	62,8	83,51	1478
1,350	37,4	44,82	605	1,780	63,2	84,50	1504
1,360	38,2	45,88	624	1,790	63,7	85,70	1534
1,370	39,0	46,94	643	1,800	64,1	86,92	1565
1,380	39,7	48,00	662	1,810	64,6	88,30	1598
1,390	40,5	49,06	682	1,820	65,0	90,05	1639
1,400	41,2	50,11	702	1,830	—	92,10	1685
1,410	42,0	51,15	721	1,840	—	95,60	1759
1,420	42,7	52,15	740	1,847	—	100,00	1847

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 24. — SOLUBILITATEA CĂTORVA SĂRURI IN APĂ

100 cmc apă dizolvată X g

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Clorură de amoniu NH_4Cl	28,4	37,2	46,2	55,0	63,9	72,8
Clorură de potasiu KCl	28,5	34,7	40,1	45,5	51,0	56,6
Clorură de sodiu NaCl	35,6	35,8	36,5	37,2	38,0	39,1
Carbonat de sodiu Na_2CO_3	7,1	21,4	49,7	46,4	45,3	45,2
Sulfat de cupru $Cu\,SO_4, 5\,H_2O$	31,6	42,3	56,9	77,4	118	203
Carbonat de calciu $CaCO_3$	—	0,0013	—	—	—	0,002
Oxid de calciu CaO	0,13	0,12	0,1	0,09	0,07	0,05
Sulfat de calciu $Ca\,SO_4, 2H_2O$	0,17	0,20	0,21	0,20	—	0,17
Carbonat de magneziu $Mg\,CO_3$	—	0,01	—	—	—	—
Hidrat de magneziu $Mg(OH)_2$	—	0,001	—	—	—	0,004

TABELA 25. — DENSITATEA APEI LA DIFERITE TEMPERATURI

°C	Densitatea	°C	Densitatea	°C	Densitatea
0	0,999867	10	0,999727	20	0,998229
1	9926	11	9632	21	8017
2	9968	12	9524	22	7795
3	9992	13	9404	23	7563
4	1,000000	14	9271	24	7321
5	0,999992	15	9126	25	7069
6	9968	16	8969	26	6808
7	9929	17	8800	27	6538
8	9876	18	8621	28	6258
9	9808	19	8430	29	5969

TABELA 26. — TENSIUNEA MAXIMĂ A VAPORILOR DE APĂ

°C	Tensiunea vaporilor mm Hg	°C	Tensiunea vaporilor mm Hg	°C	Tensiunea vaporilor mm Hg
0	4,60	10	9,21	20	17,53
1	4,93	11	9,84	21	18,65
2	5,30	12	10,52	22	19,83
3	5,69	13	11,23	23	20,07
4	6,10	14	11,99	24	22,38
5	6,54	15	12,79	25	23,76
6	7,01	16	13,63	26	25,21
7	7,51	17	14,53	27	26,74
8	8,05	18	15,48	28	28,35
9	8,61	19	16,48	29	30,04

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 27. — INDICATORI

(a se vedea și pag. 164, 169)

Numele	Culoarea pentru PH		Prepararea soluției
Tropâolină oo . . .	Roşu—Galben	1,3— 3,2	0,01% în apă
Albastru de Thymol	Roşu—galben	1,4— 2,8	0,04% în apă
Galben de Dimethyl	Roşu—Galben	2,9— 4,0	0,1 % în alcool 90%
Albastru de bromphenol	Galben—albastru	3,0— 4,6	0,04% în apă
Methylorange . . .	Roşu—galben	3,0— 4,8	0,01% în apă
Roşu de Kongo . .	Albastru—roşu	3,0— 5,2	0,1 % în apă
Verde de bromkresol	Galben—albastru	4,0— 5,6	0,1 % în alcool 20%
Roşu de Methyl .	Galben—roşu . .	4,4— 6,0	0,02% în alcool 60%
Roşu de Clorphenol.	Galben—roşu . .	5,0— 6,6	0,1 % în alcool 20%
Albastru de resorcină (Lackmoid) . . .	Roşu—Albastru	4,4— 6,4	0,2 % în alcool
Paranitrophenol . .	Incolor—galben.	4,7— 7,5	0,1 % în apă
Tinctură de Lackmus (Azolitmin) .	Roşu—albastru	5 — 8	(a se vedea reactiv 54)
Bromkresol-purpur	Galben—albastru	5,2— 6,8	0,04% în apă
Albastru de bromthymol	Galben—albastru	6,0— 7,6	0,04% în apă
Roşu neutral . . .	Roşu—orange.	6,8— 8,0	0,1 % în alcool 60%
Roşu de phenol . .	Galben—roşu. .	6,8— 8,4	0,02% în apă
Acid rozolic . . .	Galben—roşu. .	6,9— 8,0	0,5 % în alcool 50%
Roşu de kresol . .	Galben—roşu. .	7,2— 8,8	0,02% în apă
Phenolphtaleină . .	Incolor—roşu. .	7,8—10,0	1,0 % în alcool 75%
Albastru de thymol	Galben—albastru	8,0— 9,6	0,04% în apă
Kresolphtaleină . .	Incolor—albastru	9,4—10,0	0,02% în alcool 95%
Thymolphtaleină .	Incolor—albastru	9,4—10,0	0,20% în alcool 95%
Galben de alizarină	Galben—roşu. .	10,1—12,1	0,1 % în apă

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 28. — PUNCTE FIXE DE TEMPERATURĂ

CORPUL	Punctul de	°C
Oxigen	fierbere	— 182,97
Bioxid de carbon	sublimare	— 78,52
Mercur	topire	— 38,87
Apă (ghiață)	topire	0,000
Sulfat de sodiu crist	transformare	+ 32,38
Hiposulfit de sodiu crist	solidificare	+ 48,1
Apă	fierbere	+ 100,000
Naftalină	fierbere	+ 218,0
Staniu	solidificare	+ 213,84
Bismut	solidificare	+ 271,0
Cadmiu	solidificare	+ 320,9
Plumb	solidificare	+ 327,4
Zinc	topire	+ 419,45
Sulf	fierbere	+ 444,60
Stibiu	solidificare	+ 630,5
Clorură de potasiu	solidificare	+ 775
Clorură de sodiu	solidificare	+ 800
Clorură de bariu	solidificare	+ 955
Argint	solidificare	+ 960,5
Aur	solidificare	+1063
Cupru	solidificare	+1083
Paladiu	topire	+1557
Platina	topire	+1770
Wolfram	topire	+3400

CORECTAREA INDICAȚIILOR TERMOMETRELOR CU MERCUR

Intrucât etalonarea termometrelor cu mercur se face, când nu este specificat altfel, ținând întreg termometrul la temperatura de etalonare, și cum la lucrările de laborator numai rezervorul termometrului împreună cu o parte din tija termometrului se află la temperatura care trebue măsurată, intervine o corecție c care adăugată la temperatura citită dă temperatura corectată reală:

$$c = n \cdot \alpha (t - t_m)$$

In care:

n = numărul de grade din porțiunea exterioară (care nu se află la temperatura care trebue măsurată) a firului de mercur din tija termometrului.

α = coeficientul aparent de dilatare al mercurului în sticla din care este făcut termometrul: astfel pentru:

sticla de Jena 16^{III}	= aprox. 1/6400
Rezistenzglas (Greiner und Friederich)	« 1/6300
sticla de Jena 59^{III}	» 1/[illegible]000
sticla de Jena pentru tuburi de combustie	» 1/6100
sticlă de Jena 1565^{III}	» 1/5800
cuarț	» 1/5600

t = temperatura care se măsoară

t_m = temperatura medie a firului exterior de mercur. Această temperatură se măsoară cu un termometru ajutător al cărui rezervor se așează la mijlocul firului exterior de mercur.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 29. — CORECTAREA INDICAȚIILOR BAROMETRELOR

t °C	Presiunea citită (B) necorectată (mm Hg)					0,008. t
	700	720	740	760	780	
2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,0
4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0
6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,1
8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	0,1
10	1,1	1,2	1,2	1,2	1,3	0,1
12	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	0,1
14	1,6	1,6	1,7	1,7	1,8	0,1
16	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0	0,1
18	2,1	2,1	2,2	2,2	2,3	0,1
20	2,3	2,3	2,4	2,5	2,5	0,2
22	2,5	2,6	2,7	2,7	2,8	0,2
24	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	0,2
26	3,0	3,0	3,1	3,2	3,3	0,2
28	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	0,2
30	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	0,2

Presupunând că s'a citit pe un barometru cu scara de alamă, la temperatura de 18°, presiunea B=740 mm, presiunea redusă la 0° va fi B_0=740—2,2=737,8 mm.

Presupunând că s'a făcut citirile în aceleaşi condiţiuni însă pe un barometru cu scara de sticlă, presiunea redusă va fi cea anterioară din care se mai scade cifra din ultima coloană: $B_0 = 740 - 2{,}2 - 0{,}1 = 737{,}7$ mm.

TABELA 30. — SOLUBILITATEA OXIGENULUI IN APĂ

Temp. apei	Solubilitatea oxigenului		Temp. apei	Solubilitatea oxigenului	
°C	cmc/litru	mg/litru	°C	cmc/litru	mg/litru
0	10,19	14,56	16	6,89	9,85
1	9,91	14,16	17	6,75	9,65
2	9,64	13,78	18	6,61	9,45
3	9,39	13,42	19	6,48	9,26
4	9,14	13,06	20	6,36	9,09
5	8,91	12,73	21	6,23	8,90
6	8,68	12,41	22	6,11	8,73
7	8,47	12,11	23	6,00	8,58
8	8,26	11,81	24	5,89	8,42
9	8,06	11,52	25	5,78	8,26
10	7,87	11,25	26	5,67	8,10
11	7,69	10,99	27	5,56	7,95
12	7,52	10,75	28	5,46	7,80
13	7,35	10,50	29	5,36	7,66
14	7,19	10,28	30	5,26	7,52
15	7,04	10,06			

Scanned with OKEN Scanner

TABELA 31. — SITE NORMALE

DIN 1171				Scara Tyler (americană)			
Nr.	Numărul ochiurilor pe cmp	Grosimea sârmei mm	Latura ochiului mm	Latura ochiului mm	Grosimea sârmei mm	Numărul ochiurilor	
						pe ţol	pe cmp (aprox.)
		(d)	(l)				
				7,925	2,24	* 2½	1
				6,68	1,77	* 3	1,5
1 E	1	3,4	6,00				
				5,613	1,65	* 3½	2
				4,699	1,65	4	2,5
				3,962	1,12	* 5	4
				3,327	0,915	6	5,5
2 E	4	2,0	3,00				
				2,794	0,833	* 7	7,5
				2,362	0,813	8	10
3 E	9	1,5	2,00	1,981	0,838	* 9	12,5
				1,651	0,888	10	15,5
4	16	1,00	1,5				
				1,397	0,712	* 12	22,5
				1,168	0,365	14	30,5
5	25	0,80	1,2				
6	36	0,65	1,02	0,991	0,597	* 16	40
				0,833	0,437	20	62
8	64	0,50	0,75				
				0,701	0,33	* 24	90
10	100	0,40	0,60	0,589	0,292	28	122
11	121	0,37	0,54				
12	144	0,34	0,49	0,495	0,276	* 32	158
14	196	0,28	0,43				
				0,417	0,286	35	190
16	256	0,24	0,385				
				0,351	0,254	* 42	273
20	400	0,20	0,300	0,295	0,233	48	357
24	576	0,17	0,250	0,246	0,178	* 60	560
30	900	0,13	0,200	0,208	0,183	65	655
				0,175	0,142	* 80	990
40	1600	0,10	0,150	0,147	0,107	100	1550
50	2500	0,08	0,120	0,124	0,0965	*115	1800
60	3600	0,065	0,102	0,104	0,066	150	3500
70	4900	0,055	0,088	0,088	0,061	*170	4500
80	6400	0,050	0,075	0,074	0,0533	200	6200
90 E	8100	0,045	0,066				
100	10000	0,040	0,060				

Observaţiuni

1. Sitele notate cu E sunt site de complectare.
2. Sitele DIN au următoarea relaţie între suprafaţa liberă şi suprafaţa totală:

$$\frac{\text{sup. liberă}}{\text{sup. totală}} = \frac{(l+d)^2}{l^2} \cdot 100 \cong 36\%$$

3. Scara americană porneşte dela sita de 200 ochiuri pe ţol care are ochiul cu latura 0,0735. Celelalte site se obţin înmulţind latura cu $\sqrt{2}$.
4. Sitele notate cu * sunt numai pentru analize granulometrice precise.

Scanned with OKEN Scanner

LOGA

MANTIZE CU PA

Părți proporționale

N.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	27	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5028	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
N.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Scanned with OKEN Scanner

RITMI
TRU ZECIMALE

N.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părți proporționale 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Scanned with OKEN Scanner

ANTILO

Parti proportionale

lg	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Scanned with OKEN Scanner

GARITMI

lg	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părți proporționale								
50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Scanned with OKEN Scanner

INDEX ALFABETIC

Acetat de sodiu, soluţie 0,1 *n* 214
Acetat standard, $P_H = 624$, 214
Acid acetic, soluţie normală 214
Acid acetic, soluţie 0,2 *n* 214
Acid clorhidric, determinare fotometrică 220
Acid acetic, densitatea soluţiilor de 233
Acid acetic, preparare 203
Acid acetic, soluţie 0,1 *n* 215
Acid oxalic, soluţie 0,01 *n* 215
Acid acetic, soluţie 0,1 *n* 215
Acid rozolic, soluţie alcoolică 0,5 % 215
Acid sulfomolibdenic p. determ. fosfaţilor 216
Acid sulfuric, densitatea soluţiilor de 234
Acid acetic fumant, 20—25% SO_3 216
Acid acetic, soluţie 1 : 3 216
Acid acetic, soluţie 0,1 *n* 216
Aciditate actuală 161
Aciditate potenţială 161
Activitate 162
Agar nutritiv, p. determ. numărului Coli 216
Albert, determ. fosfaţilor 51
Alcalinitatea 28
Alcalinitatea actuală 161
Alcalinitatea potenţială 161
Alcool etilic, determ. fotometrică 21
Albumină, determ. fotometrică 21
Aluminiu 55
Amestec Eschka 217
Amidon în soluţie de iodură şi clorură de zinc 217
Amidon, soluţie 1% 217
Amoniac 52, 68, 70
Amoniac, densitatea soluţiilor de 232
Amoniac, determ. fotometrică 20
Amoniac, preparare 204
Amoniac, soluţie 10% NH_3 217
Analiza apei 9
Analiza apei, determinări necesare 11
Analiza bacteriologică 61
Analiza cărbunilor 84
Analiza elementară a cărbunilor 92, 96
Analiza gazelor 129
Analiza imediată a cărbunilor 89
Antilogaritmi 242
Apă de brom saturată 217
Apă, densitatea 235
Apă redistilată 217
Apă, tensiunea vaporilor 235
Arsenic, determ. fotometrică 20
Azotat de argint, soluţie 1 cmc titrează 1 mg clor 217
Azotat de bariu, soluţie 10° germ. 218
Azotaţi 54, 68, 70
Azotiţi 52, 68
Azotul, analiza gazelor 132, 145, 152
Azotul în cărbune 91

Baccilul Coli 64, 65, 69, 70
Barometre, corectare 238
Beaumé, grade 231
Beckmann, termometrul 188
Berthelot, calorimetrul
Bicromat de potasiu, soluţie pentru determ. clorului 218
Bicromat de potasiu, soluţie 0,1 *n* 218
Bicromat de potasiu, soluţie p. spălarea vaselor 218
Bioxid de carbon, aferent 39
Bioxid de carbon, agresiv 39, 41
Bioxid de carbon, analiza gazelor 129, 144, 149
Bioxid de carbon fixat 39
Bioxid de carbon liber 39, 40, 69
Bioxid de carbon semifixat 39
Bioxid de sulf, analiza gazelor 144
Bioxid de sulf, preparare 207
Blacher, determ. durităţii 35
Boltzmann 193
Bomba calorimetrică 99
Boutron-Boudet, determ. durităţii 33
Brucină, soluţie în cloroform 218
Buletin pentru analiza apei 66
Bunte, analiza gazelor cu biureta 139
Bunte, metoda modificată 140
Bunsen-Schilling, aparatul 152

Scanned with OKEN Scanner

Caete de sarcini pentru cărbuni 121
Calorimetrul Berthelot-Mahler 98
Calorimetrul Junkers 106
Calorimetrul Union 113
Calomel, electrodul de 174
Calciul, determ. gravimetrică 57
Calciul, determinare volumetrică 59
Cărămizi refractare, punctul de topire 198
Carbon, determ. fotometrică 21
Carbonat de amoniu, soluţie amoniacală 218
Carbonat de sodiu, soluţie 0,1 *n* 218
Carbonat de sodiu, soluţie 20% 219
Celula fotoelectrică 14
Cenuşa, determ. în cărbuni 87
Chinhidronă, electrodul de 174
Claritate, determ. fotometrică 21
Clark, determ. durităţii 34
Clark, soluţie 12° germ. clorură de bariu 219
Clor liber 47
Clorură de amoniu, soluţie 15% 219
Clorură de bariu, soluţie 0,1 *n* 219
Clorură de bariu, soluţie 10% 219
Clorură de bariu, soluţie 12° germ. Clark 219
Clorură de bariu, soluţie 22° franc. 219
Clorură cuproasă, soluţie amoniacală 220
Clorură manganoasă, soluţie pentru determ. oxigenului 220
Cloruri 48, 68, 70
Cocs 88
Coeficientul de activitate 162
Coli, numărul 65
Coli, titrul 64
Colorimetru 13
Combustibili 84
Concentraţia ionilor de hidrogen (a se vedea şi P_H) 159
Concentraţia ionilor de hidrogen, determ. fotometrică 20
Conductibilitatea electrică 24
Confecţionarea termoelementelor 195
Constanta de disociere, 178
Constanta de disociere, calculul P_H-ului din 178
Conurile Seger 198
Corpul cenuşiu ideal 193
Corpul negru ideal 193, 194
Cromat de potasiu, soluţie 10%
Crom, determ. fotometrică 21
Cupru, determ. fotometrică 20, 21

Deficitul de oxigen 41
Densitate 231
Densitatea apei 235
Densitatea gazelor 152
Disocierea apei 159
Distilarea cărbunilor la 550° C 118
Distilarea cărbunilor la 900° C 120
Duritatea 31, 69
Duritatea, determ. prin calcul 38
Duritatea, metoda Blacher 35
Duritatea, metoda Boutron-Boudet 33
Duritatea, metoda Clark 34
Duritatea, metoda Legler-Thiele 36
Duritatea, metoda Wartha-Pfeifer 38
Duritatea permanentă 32, 36, 38
Duritatea temporară 32, 36, 37
Duritatea totală 32, 36, 38, 68, 70

Echivalentul în apă al calorimetrului 106
Electrodul de calomel 175
Electrodul de chinhidronă 174
Electrodul de comparaţie 175
Electrodul de hidrogen 174
Electrodul de sticlă 178
Electrodul Mislowitzer 175
Elemente fotoelectrice 14
Elementul normal Weston 172
Epurarea apei cu permutit 80
Epurarea apei cu var şi sodă 72
Eschka, determ. sulfului total 90
Etalonarea termoelementelor 195
Etalon de fier, soluţie 226
Exponentul hidrogenului (a se vedea şi P_H) 159, 161

Fenol, determ. fotometrică 21
Fenolftaleină, soluţie alcoolică 1% 220
Fenolftaleină, soluţie alcoolică 0, 375% 220
Fer 55, 56, 69, 70
Filtrare automată 22
Filtru rapid 22
Finkener, determ. materiilor volatile 88
Fluor, determ. fotometrică 20
Fosfat de amoniu, soluţie 10% 220
Fosfaţi 51, 68
Fosfaţi, determ. fotometrică 20
Furfurol, determ. fotometrică 21

Gaze industriale 129
Gelatină nutritivă 220
Germeni, numărul de 63, 69
Glicerol, determ. fotometrică 21
Grade Beaumé 231
Greutăţi atomice 230
Greutatea specifică a gazelor 152

Hempel, analiza gazelor 132
Heyer, bioxidul de carbon agresiv 41
Hidrat de bariu, soluţie 0,1 *n* 221
Hidrat de calciu, soluţie saturată 221
Hidrat de potasiu, soluţie 0,1 *n* 221

Scanned with OKEN Scanner

Hidrat de potasiu, soluţie 33% 221
Hidrat de potasiu, soluţie alcoolică 5% 221
Hidrat de sodiu, soluţie 0,01 *n* 222
Hidrat de sodiu, soluţie 0,05 *n* 222
Hidrat de sodiu, soluţie 0,1 *n* 222
Hidrat de sodiu, soluţie normală 221
Hidrat de sodiu, soluţie 33% + iodură de potasiu 10% 222
Hidrocarburi nesaturate, analiza gazelor 130, 144, 150
Hidrogenul, analiza gazelor 131, 145, 151
Hidrogenul disponibil 95, 98
Hidrosulfit de sodiu 222

Indicatori 162, 236
Indicatori monocolori 169
Indicatori universali 163
Indicele de sodiu 30
Indol, soluţie alcoolică 223
Iod, determ. fotometrică 20
Iod, soluţie 0,1 în iodură de potasiu 223

Junkers, calorimetrul 106

Kjeldahl, determ. azotului 91
Kubel, determ. materiilor organice 46

Lackmus, soluţie 1% 223
Lactoză nutritivă 223
Leşie: hidrat de sodiu + carbonat de sodiu, soluţie 0,1 *n* 223
Legler-Thiele, determ. durităţii 36
Limite de explozie 117
Literatură, apă 83
Literatură, cărbuni 127
Literatură, gaze 155
Literatură, generală 212
Literatură, P_H 182
Literatură, termometrie 197
Litrul, definiţie 183
Litrul lu Mohr 183
Litrul normal 183
Logaritmi 240
Luarea probei pentru analiza apei 9, 70, 71
Luarea probei pentru analiza cărbunilor 84
Lunge, nitrometrul 156

Magneziu, determ. gravimetrică 60
Mahler, calorimetrul 98
Mangan 61, 69
Mangan, determ. fotometrică 20, 21
Materii în suspensie, determ. gravimetrică 22
Materii în suspensie, determ. volumetrică 23
Materii organice 45, 47, 68
Materii în suspensie 23
Materii volatile 88
Mercur, determ. fotometrică 20
Metanol, determ. fotometrică 21
Metan, analiza gazelor 131, 145, 151
Metilorage, soluţie 1% 224
Miquel, scara 70
Mislowitzer 175
Molibden, determ. fotometrică 21
Mohr, litrul lui 183
Mohr, sarea lui 210
Muck, materii volatile 88

Nessler, reactiv 225
Nitrometrul Lunge 156
Noll, azotaţi 54
Normalitatea soluţiilor 162
Numărul Coli 65

Olszewski, determ. manganului 61
Orsat, analiza gazelor 136
Ortotolidină, soluţie 0,1% 224
Ott, analiza gazelor 147
Oxalat de amoniu, soluţie 4% 224
Oxalat de potasiu, soluţie 20% 224
Oxidabilitatea 45
Oxidul de carbon, analiza gazelor 130, 145, 150
Oxigenul, analiza gazelor 130, 145, 150
Oxigenul biologic necesar 43
Oxigenul de saturare 41
Oxigenul dizolvat 41
Oxigenul, solubilitatea în apă 238

Palmitat de potasiu, soluţie 0,1 *n*, după Blacher 224
Pentoxid de iod, suspensie în acid sulfuric fumant 225
Permanganat de potasiu, soluţie 0,01 *n* 225
Permanganat de potasiu, soluţie 0,1 *n* 225
Permutit 80
P_H 159, 161
P_H, calculul din constanta de disociere 178
P_H, metode colorimetrice 162
P_H, metode colorimetrice cu hârtii indicatoare 163
P_H, metode colorimetrice cu indicatori monocolori 166
P_H, metode colorimetrice cu indicator universli 163
P_H, metode colorimetrice cu picătură, Tödt 163
P_H, metode colorimetrice cu soluţii tampon 164
P_H, metodă aproximativă 163

Scanned with OKEN Scanner

P_H, metode electrometrice 171
Photanametrul 13
Pipete Hempel 132
Pirogalol, soluţie alcalină 225
Pirometre 189
Pirometre cu termoelement 190
Pirometre optice 192
Pirometre optice-electrice 195
Pirometrul Holborn-Kurlbaum 193
Platinarea platinei 174
Platinarea platinei, soluţie pentru 226
Pleisner, aparat pentru determ. conductibilităţii electrice 24
Plumb, determ. fotometrică 20, 21
Precipitanţi 82
Preparate anorganice 200
Presiune constantă 135
Puncte fixe de temperatură 196, 237
Puterea calorifică 96
Puterea calorifică a comb. gazoşi 106, 113
Puterea calorifică a comb. lichizi 105, 106, 112
Puterea calorifică a comb. solizi 98
Puterea calorifică inferioară 96, 107
Puterea calorifică superioară 96, 107

Reactiv Nessler 225
Reactivi 214
Reducerea permanganatului 45, 68, 70
Retorta Dolch 120
Retorta Fischer-Schröder-Fritsche 118
Rezidiul fix 27, 68, 70
Rezistenţa specifică 24
Rodanură de potasiu, soluţie 40%
Roşu de Congo, soluţie 0,1% 226
Roşu de Metil, soluţie 0,1% 226

Săpun, soluţie 10° germ., Boutron Boudet 227
Săpun, soluţie 22° franc., Boutron-Boudet 226, 227
Săpun, soluţie 12° germ., Clark 227
Sare Seignette, soluţie 50% 226
Sarea lui Mohr 210
Scara Miquel 70
Scara Vincent 70
Seger, conurile 198
Silicea 54, 70
Site normale 239
Solubilitatea sărurilor în apă 235
Spitta, oxigen biochimic necesar 43
Staehelin, photanametrul 13
Stefan 193
Sterilizarea 62
Sterilizarea cu clor 47
Sulf combustibil în cărbune 89, 90
Sulf, determ. colorimetrică 21
Sulf în cenuşe 90
Sulfat de cupru pentru determ. clorului 228
Sulfat de cupru, preparare 207
Sulfaţi 49, 68, 69, 70
Sulfaţi, determ. colorimetrică 21
Sulfocianură de potasiu, soluţie 40% 226
Supapă hidraulică 135
Suspensiune de silice, 1000° tulburitate 228

Tabele 230
Termoelemente 190
Termometrul Beckmann 188
Termometrul electric cu rezistenţă 190
Termometrie 188
Termometre, corectare 237
Temperatura, puncte fixe 237
Tensiunea vaporilor de apă 235
Tillmans şi Heublein, bioxidul de carbon 40
Tiosulfat de sodiu, soluţie 0,1 *n* 228
Titan, determ. fotometrică 21
Titrul Coli 64
Tulburitatea 12
Turnesol, soluţie 1% 223

Umiditatea cărbunilor 85
Umiditatea de carieră 85
Umiditatea de constituţie 85
Umiditatea de depozit (are) 85
Union, calorimetrul 113

Vanadiu, determ. fotometrică 21
Veibel, soluţie $P_H = 2{,}04$ 228
Verificarea vaselor gradate 183
Vincent, scara 70

Wartha-Pfeifer, determ. durităţii 38
Weston, elementul normal 172
Wien 193
Winkler, determ. oxigenului 42

Scanned with OKEN Scanner